

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

HERAUSGEGEBEN VON

M. J. BUERGER · M. von LAUE · F. LAVES

G. MENZER · I. N. STRANSKI

BAND 110

Mit 167 Abbildungen im Text



FRANKFURT AM MAIN 1958
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H.

PRINTED IN GERMANY

Digitized by the Internet Archive
in 2023

Inhaltsverzeichnis des 110. Bandes

Heft 1

Ausgegeben im März 1958

<i>M. Brandstätter-Kuhnert</i> (Innsbruck), Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die orientierte Kristallabscheidung organischer Stoffe. (Mit 6 Abbildungen)	1
<i>J. V. Smith</i> and <i>I. D. Muir</i> (University Park, Pennsylvania; Cambridge, England), The Reaction Sequence in Larvikite Feldspars. (With 3 figures)	11
<i>J. H. Westbrook</i> (Schenectady, New York), Precipitation of Ni_3Al from Nickel Solid Solution as Ogdoadically Diced Cubes. (With 11 figures)	21
<i>W. Kleber</i> und <i>J. Weis</i> (Berlin), Keimbildung und Epitaxie von Eis (I). (Mit 11 Abbildungen)	30
<i>H. Dachs</i> (München), Ausbau der <i>Debye-Scherrer</i> -Methode für die Messung absoluter Intensitäten. (Mit 3 Abbildungen)	47
<i>H. Jagodzinski</i> (Würzburg), Quantitative Röntgenanalyse von Substanzgemischen mit Koinzidenzreflexen. (Mit 3 Abbildungen)	55
<i>Siegfried Haussühl</i> (Tübingen), Das elastische Verhalten und die Eigenschaften der Gitterbausteine bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ. (Mit 1 Abbildung)	67
Buchbesprechungen	85
Berichtigungen	88

Heft 2

Ausgegeben im Mai 1958

<i>W. Nowacki</i> und <i>G. F. Bonsma</i> (Bern), Die Kristall- und Molekülstruktur von Erythralin-Hydrobromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HBr}$. (Mit 11 Abbildungen)	89
<i>Pinhas Naor</i> (Haifa), Linear Dependence of Lattice Sums	112
<i>H. Wondratschek</i> (Würzburg), Über die Möglichkeit der Beschreibung kristallphysikalischer Eigenschaften durch Flächen	127
<i>Alfred J. Frueh, Jr.</i> (Chicago), The Crystallography of Silver Sulfide, Ag_2S . (With 5 figures)	136
<i>O. Hering</i> (Frankfurt/M.), Die elektrostatischen Oberflächenpotentiale von einigen ausgewählten Calcitflächen und ihre möglichen Beziehungen zur Morphologie dieses Minerals. (Mit 15 Abbildungen)	145
Kurze Originalmitteilungen	
<i>G. B. Mitra</i> and <i>M. G. Basak</i> (Kharagpur, India), The Space Group of α -Yohimbine, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$	165
<i>Erwin Parthé</i> and <i>John T. Norton</i> (Cambridge, Massachusetts), Note on the Cell and Symmetry of So-called Monoclinic AlB_{12}	167

Heft 3

Ausgegeben im Juni 1958

- Erwin Hellner* (Marburg), Über komplex zusammengesetzte Spießglanze.
III. Zur Struktur des Diaphorits, $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$. (Mit 1 Abbildung) . 169
- K. Molière* und *H. Wagenfeld* (Berlin-Dahlem), Interferenzbrechung von
Elektronenwellen in durchstrahlten Mikrokristallen bei simultaner
Anregung mehrerer Interferenzen. (Mit 13 Abbildungen) 175
- H. Jagodzinski* und *H. Saalfeld* (Würzburg), Kationenverteilung und
Strukturbeziehungen in Mg-Al-Spinellen. (Mit 9 Abbildungen) . 197
- K. Weber* (Heidelberg), Eine Analogierechenmaschine für FOURIER-Reihen.
(Mit 5 Abbildungen) 219
- R. V. G. Sundara Rao*, *K. Sundaramma* and *T. Sivasankara Rao* (Bangalore,
India), The Structure of Dibarium Cupric Formate Tetrahydrate,
 $\text{CuBa}_2(\text{COOH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (With 4 figures) 231
- M. W. Shafer* and *Rustum Roy* (University Park, Pennsylvania), The
Polymorphism of Nb_2O_5 . (With 1 figure) 241

Heft 4

Ausgegeben im Juli 1958

- William T. Holser* (Los Angeles), Relation of Symmetry to Structure in
Twinning. (With 3 figures) 249
- William T. Holser* (Los Angeles), Point Groups and Plane Groups in a
Two-Sided Plane and their Subgroups 266
- Günther Kunze* (Darmstadt), Die gewellte Struktur des Antigorits. II. (Mit
18 Abbildungen) 282
- J. W. Jeffery* (London), An Investigation of the Blank Areas on LAUE
Photographs Round: 1. The Direct Beam, and 2. Reflections with
Simple Indices. (With 3 figures) 321

Heft 5/6

Ausgegeben im September 1958

- P. J. Wheatley* (Zürich), A Possible Aid to the Solution of Crystal
Structures. (With 1 figure) 329
- Günter Jellinek* (Würzburg), Die kristallographischen Verknüpfungen von
Kupferoxydul mit dem darauf durch Reduktion entstandenen
Kupfer. (Mit 12 Abbildungen) 335
- Günter Jellinek* (Würzburg), Bemerkungen zur Epitaxie von Kupfer mit
seinem Oxydul. (Mit 1 Abbildung) 367
- Ernst Bauer* (München), Phänomenologische Theorie der Kristallabschei-
dung an Oberflächen. I. (Mit 3 Abbildungen) 372

<i>Ernst Bauer</i> (München), Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. II. (Mit 14 Abbildungen).	395
<i>H. Gränicher</i> (Zürich), Gitterfehlordnung und physikalische Eigenschaften hexagonaler und kubischer Eiskristalle. (Mit 10 Abbildungen) . . .	432
Kurze Originalmitteilungen und Notizen	
<i>S. B. Bhattacharjee</i> and <i>Lilabati Ray</i> (Calcutta), X-ray Analysis of the Structure of Harman, $C_{12}H_{10}N_2$	472
<i>R. Pepinsky</i> (University Park, Pennsylvania), Correction to Paper by <i>Y. Takeuchi</i> and <i>R. Pepinsky</i> , The Crystal Structure of Pyridinium Reineckate	474
The International Union of Crystallography: X-ray Powder Data File. . .	474
Buchbesprechungen	475
Autorenregister zu Band 110	478
Sachregister zu Band 110	479

Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die orientierte Kristallabscheidung organischer Stoffe

Von **M. BRANDSTÄTTER-KUHNERT**

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. August 1957)

Abstract

An increase of temperature has different effects upon the two organic partners of oriented intergrowth: For the guest component it usually means greater ease of the orientation effect. In some cases even a minimum temperature has to be reached before orientation can take place. On the other hand, the higher temperature of the host usually has an unfavorable influence. Sometimes crystallization is completely unoriented. The conditions for oriented intergrowth seem to be less stringent for organic substances compared to the cases previously investigated.

Auszug

Bei der orientierten Abscheidung organischer Stoffe auf organische Trägerkristalle wirkt sich eine Erhöhung der Temperatur auf Gast und Träger verschieden aus. Während durch Erhöhung der Gasttemperatur in der Regel eine günstige Beeinflussung des Orientierungseffektes erzielt wird, wobei in manchen Fällen Orientierung erst bei Erreichen einer Mindesttemperatur eintritt, wirkt sich eine Erhöhung der Trägertemperatur meist ungünstig aus, bzw. die Abscheidungen können völlig unorientiert werden.

Den allgemeinen Wachstumsbedingungen für das Zustandekommen orientierter Abscheidungen¹ kommt nicht die gleiche Bedeutung zu wie bei den Stoffen, die bisher untersucht wurden. Die organischen Stoffe erscheinen in jeder Beziehung weniger anspruchsvoll.

Bei früheren Untersuchungen über orientierte Abscheidungen organischer Gastkristalle auf organischen Trägern^{2, 3} glaubten wir gelegentlich eine Beeinflussung des Orientierungseffektes durch Veränderung der Temperatur des Gastes bzw. des Trägers feststellen zu

¹ A. NEUHAUS, Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). Fortschr. Mineralog. **29/30** (1950/51) 136—296.

² M. BRANDSTÄTTER, Zur Methodik der orientierten Aufwachsungsversuche. Mikrochem. verein. Mikrophim. Acta **33** (1947) 184—187.

³ M. BRANDSTÄTTER, Zur orientierten Verwachsung von organischen Verbindungen. Mikrochem. verein. Mikrophim. Acta **34** (1949) 142—148.

können. Diese Beobachtung lag im Sinne der Erfahrungen, die bei der Abscheidung anorganischer und organischer Stoffe auf anorganische Trägerkristalle gemacht worden waren. In einer umfangreichen Monographie über orientierte Substanzabscheidung, in der das gesamte vorliegende Material eingehend diskutiert wird, kommt NEUHAUS¹ zu dem Schluß, daß für das Zustandekommen orientierter Verwachungen eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein müssen, u. a. auch die des geeigneten Anregungszustandes des Trägers bzw. der Gastphase, worunter bei Gastabscheidung aus der Dampfphase eine hinreichende Temperaturerhöhung zu verstehen ist.

Da sich diese Forderung vor allem aus Untersuchungen mit anorganischen Stoffen herleitet und insbesondere bei harten Trägern von entscheidender Bedeutung ist⁴, war von vornherein bei organischen Stoffen, die weiche Träger repräsentieren, die Notwendigkeit einer Temperaturerhöhung nicht zu erwarten¹. Wir wollten jedoch feststellen, ob es sich bei unseren erwähnten Beobachtungen um Ausnahmefälle handelte oder ob nicht doch durch Trägererwärmung bzw. durch Erhöhung der Gasttemperatur eine Verbesserung der Qualität der Orientierungen zu erzielen sei und in manchen Fällen eine Orientierung erst möglich werde.

Als Träger verwendeten wir dünne Kristalle, die durch Sublimation auf ein Deckglas gewonnen wurden; bei Stoffen, die für diese Art der Trägerherstellung nicht geeignet waren, benützten wir Kristallflächen, die durch Abreißen des Deckglases von einem aus der Schmelze erstarrten Kristallfilm bereitet wurden². Der Gast wurde durch Sublimation unter direkter Beobachtung auf dem Heizmikroskop eingebracht.

1. Erhöhung der Temperatur der Gastphase⁵

Wir wählten Gaststoffe aus, von denen wir aus früheren Untersuchungen die Möglichkeit eines Einflusses der Gasttemperatur T_g auf die Orientierung vermuteten. Der Träger wurde auf einem Glasring von 2–3 mm Höhe über einigen Körnchen der Gastschubstanz aufgelegt und das Präparat langsam von Zimmertemperatur ab unter dem Mikroskop erhitzt. Beim Auftreten der ersten Sublimate wurde die Temperatur so lange konstant gehalten, bis entsprechende Abscheidungen vorlagen. Die Versuche mit erhöhter Gasttemperatur

⁴ A. NEUHAUS, Zur Reaktionskinetik der orientierten Abscheidungen. Fortschr. Mineralog. **28** (1949) 58–62.

⁵ Bearbeitet von H. WEISS.

wurden so ausgeführt, daß die Gastsubstanz auf verschiedene Temperaturen vorgewärmt und der Träger ohne vorherige Erwärmung aufgelegt wurde.

Als Träger dienten Sublimationskristalle von Anthracen, Abreißfilme von Hydrochinon und Spaltflächen von Glimmer. Der anorganische Träger wurde zu Vergleichszwecken beigezogen. Von den 19 Gaststoffen der Tab. 1 lieferten 15 auf den drei Trägern bei allen Versuchen orientierte Abscheidungen (o), *p*-Bromnitrobenzol und Istizin waren auf allen drei und Anissäure auf zwei Trägern erst nach Erreichen einer Mindesttemperatur zur Orientierung zu bringen, während Hexogen auf Anthracen überhaupt nicht eindeutig orientiert abgeschieden werden konnte. Aus der Tab. 1 geht weiter hervor, daß der anorganische Träger Glimmer sich analog den organischen Trägern verhält. Außerdem ist zu ersehen, daß kein Unterschied besteht, ob der Träger durch Sublimation, durch Spalten eines Kristalls oder durch Abreißen des Deckglases von einem Kristallfilm gewonnen

Tabelle 1

Gaststoffe	Fp. °C	Beginn der Sublimation °C	Träger		
			Anthracen	Hydro- chinon	Glimmer
Acet- <i>p</i> -toluidid	151	90	o	o	o
<i>o</i> -Aminobenzoesäure	145	90	o	o	o
Anissäure	185	100	125°	175°	o
Benzamid	128	90	o	o	o
Benzanthron	172	120	o	o	o
<i>p</i> -Bromacetanilid	169	100	o	o	o
<i>d, l</i> -Brombernstein- säure	161	130	o	o	o
<i>p</i> -Bromnitrobenzol	127	60	125°	125°	130°
Bromural	152	110	o	o	o
<i>N, N'</i> -Dimethyl- oxamid	214	60	o	o	o
Hexaäthylbenzol	129	60	o	o	o
Hexogen	204	130	—	165°	150°
Istizin	194	120	130°	130°	130°
Korksäure	141	110	o	o	o
<i>p</i> -Nitroanilin	148	120	o	o	o
4-Nitrostilben	157	100	o	o	o
Phthalanil	209	120	o	o	o
Stilben	125	70	o	o	o
Veronal	190	100	o	o	o

wurde. Wir haben die Stoffe, die sich in Abhängigkeit von der Gasttemperatur orientierten, noch auf weiteren drei Trägern zur Abscheidung gebracht. Mit wenigen Ausnahmen war ihr Verhalten gegen diese Träger gleich. Es handelt sich dabei um Sublimationskristalle von Pyren und 2,3-Benzofluoren und um Abreißfilme von *p*-Dinitrobenzol.

Im allgemeinen war festzustellen, daß nicht immer die höchste Gasttemperatur die schönsten Orientierungen liefert, sondern daß jede Kombination Gast — Träger eine optimale T_G besitzt, bei der bezüglich Keimzahl und Kristallgröße die günstigsten Resultate erzielt werden. Diese Temperatur genau festzulegen, war uns nicht möglich, da die jeweilige Beschaffenheit des Trägers auch eine wesentliche Rolle dabei spielt.

2. Trägererwärmung

Der Gaststoff wurde auf dem Heizmikroskop bei konstanter Temperatur gehalten und der Träger in vorgewärmtem Zustand aufgelegt. Nach NEUHAUS¹ ist die Temperatur beim Auftreffen der ersten Gastmoleküle für die Orientierung entscheidend, so daß eine eventuelle Änderung der Trägertemperatur T_T während des Sublimationsvorganges ohne Einfluß bleibt. Wir begannen die Versuche mit $T_T = 20^\circ\text{C}$ und steigerten die Temperatur in Abständen von 20°C , bis sich an Stelle von Kristallen Tröpfchen abschieden.

Als Träger verwendeten wir Sublimationskristalle von Anthracen, Chloranil und 2,3-Benzofluoren. Von Anthracen wurden in Parallelversuchen auch Abreißfilme verwendet, ebenso wurde wieder ein anorganischer Stoff in die Untersuchungen einbezogen; diesmal waren es Abreißfilme von NaNO_3 .

Die Versuche wurden mit folgenden Gastsustanzen ausgeführt: Anissäure, Benzamid, Benzanthron, Benzoesäure, Benzoin, *p*-Bromnitrobenzol, Bromural, Coffein, Dimethylpyron, Hexaäthylbenzol, Istizin, Korksäure, Nikotinsäureamid, Pentachloranilin, Phenacetin, Salicylsäure und Veronal. Den Gast brachten wir auf eine Temperatur, die sich bei den früheren Versuchen als günstig erwiesen hatte. Wir variierten in einigen Fällen auch die Gasttemperatur, ohne einen Einfluß dadurch zu erzielen, der über Größe und Anzahl der abgeschiedenen Kristalle hinausgegangen wäre.

Es konnte in keinem Fall durch Trägererwärmung eine Verbesserung des Orientierungseffektes erzielt werden, vielmehr war häufig mit steigender Trägertemperatur eine merkliche Verschlechterung zu beobachten, die bei hoher T_T zu völlig unorientierter

Abscheidung führen konnte. Abb. 1a zeigt Kristalle von Hexaäthylbenzol, die auf einem Kristallfilm von Anthracen bei $T_G = 100^\circ$, $T_T = 20^\circ$ orientiert abgeschieden wurden. Auf Abb. 1b erfolgte die Abscheidung bei $T_T = 100^\circ$. Die Kristalle sind wesentlich größer und sichtlich schlecht orientiert. Für Abb. 1c wurde der Träger zuerst mit $T_T = 100^\circ$ über dem Gaststoff aufgelegt, wobei sich die großen, unorientierten Kristalle bildeten, anschließend wurde er abgekühlt und neuerdings mit $T_T = 20^\circ$ aufgelegt. Dabei schieden sich die kleinen orientierten Kristalle ab. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit des direkten Vergleichs.

Abb. 2 bringt ebenfalls einen Vergleich mit und ohne Trägererwärmung. Hexachlorbenzol scheidet sich auf spiraligen Wachstumsflächen von 2,3-Benzofluoren bei $T_G = 110^\circ$, $T_T = 20^\circ$ schön orientiert ab (Abb. 2a). Wird der Träger aber stärker erwärmt ($T_T = 110^\circ$), so scheiden sich die Gastkristalle völlig unorientiert ab (Abb. 2b). Durch Erwärmung des Trägers findet ein stärkerer Abbau an der Kristalloberfläche statt, wobei die ober-



Abb. 1. Hexaäthylbenzol auf Anthracen

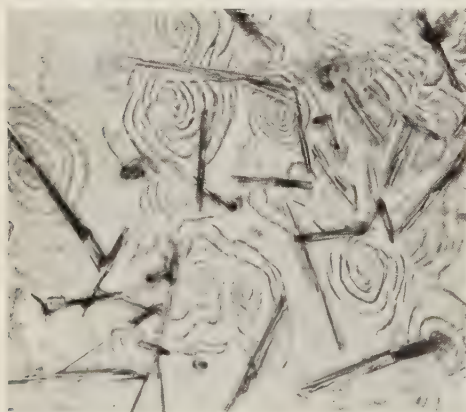
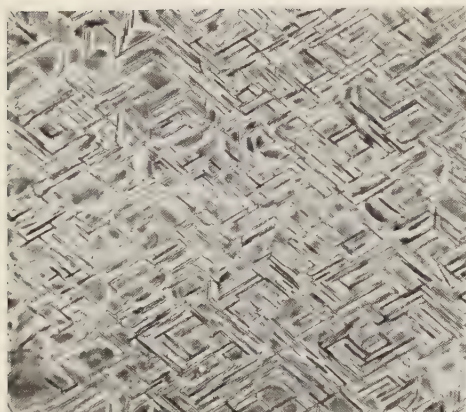


Abb. 2. Hexachlorbenzol auf 2,3-Benzofluoren



Abb. 3. Bromural auf (001)-Anthracen

sten Schichten in Bewegung sind⁶. Dadurch ist offensichtlich die Keimbildung für viele Gaststoffe sehr erschwert, so daß sich die Kristalle hauptsächlich an Kanten, Spalten und Rissen ansetzen und zu großen Balken und Spießen heranwachsen.

Nicht bei allen Gaststoffen war eine negative Beeinflussung der Orientierung durch Trägererwärmung zu beobachten. So zeigten Benzoesäure, Bromural, Phenacetin und Veronal z. B. keine merkliche Verschlechterung der Orientierung gegenüber Anthracen. Abb. 3 bringt (001)-Flächen von Anthracen, auf die Bromural abgeschieden wurde ($T_G = 120^\circ$, $T_T = 120^\circ$). Neben den stabilen Nadeln sind auch einige Blättchen der instabilen Modifikation des Bromurals orientiert. Bromural zeigte sich auch auf anderen Trägern auffallend unempfindlich gegen Trägererwärmung. Auf dem vergleichsweise herangezogenen anorganischen Träger NaNO_3 schieden sich alle 17 genannten Gaststoffe mit und ohne Trägererwärmung orientiert ab.

⁶ M. BRANDSTÄTTER, Spiralabbau der Kristalle durch Verdampfung. Mikroskopie [Wien] **12** (1957) 32–38.

Trägererwärmung kann sich unter Umständen dann günstig auswirken, wenn die beteiligten Stoffe miteinander eine Molekülverbindung eingehen, wobei sich meistens an Stelle der reinen Gastkomponente die Molekülverbindung abscheidet. Von diesem Sonderfall wurde bei den vorliegenden Untersuchungen aber abgesehen.

3. Polymorphie

Da zahlreiche organische Stoffe polymorph sind, ergeben sich daraus nicht selten Schwierigkeiten bezüglich der Bewertung der Orientierungen, da verschiedene T_G und T_T die bevorzugte Abscheidung einer instabilen Modifikation bewirken können¹. So scheidet sich z. B. Benzamid auf zahlreichen Trägern bei tiefer T_T als stabile Modifikation orientiert ab (Abb. 4a), während bei höherer T_T unorientierte Nadelbüschel auftreten, die der instabilen Form angehören. Auf den mikroskopisch glatten Flächen von (001)-Anthracen findet kaum eine Keimbildung statt ($T_T = 110^\circ$), sondern die Kristalle setzen sich an den Kanten an (Abb. 4b). Abb. 4c wurde beigegeben, um die Trägerkristalle zu markieren, da diese von den Gastkristallen



Abb. 4. Benzamid auf (001)-Anthracen

umwachsen sind. Aber auch auf erwärmten Abreißfilmen, wo durch die Unebenheiten der Oberfläche eine Keimbildungserleichterung bestehen sollte, bilden sich dieselben instabilen Nadelbüschel. Beim nachträglichen Erwärmen eines derartigen Präparates sublimieren die instabilen Kristalle z. T. in orientierte stabile um bzw. sie schmelzen bei der eutektischen Temperatur zwischen Träger und Gast, um anschließend als stabile Modifikation orientiert wieder zu erstarren. Während bei diesem Beispiel die Trägertemperatur für das Auftreten der stabilen oder instabilen Form entscheidend ist, beeinflusst in vielen

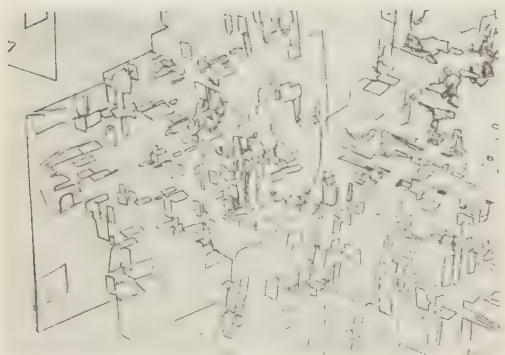


Abb. 5. Bromural II auf (001)-Anthracen

Fällen auch die Gasttemperatur die Bildung von instabilen Formen. Istizin scheidet sich auf (001)-Anthracen bei tieferer T_G in Form unorientierter instabiler Blättchen ab, die einen grünen Belag bilden. Bei höherer T_G treten orientierte Nadeln der orange gefärbten stabilen Modifikation auf oder auch instabile Kristalle, die nun aber orientiert sind.

An Bromural und Veronal beobachteten wir ebenfalls zwei Modifikationen, die in Abhängigkeit von T_T und T_G auftraten. Bemerkenswert ist das Verhalten des Bromurals. Das Präparat, das wir für Abb. 3 verwendet hatten, wurde zufällig nach einigen Wochen wieder angesehen, wobei sich zeigte, daß die ursprünglichen Kristallnadeln verschwunden waren und sich an ihrer Stelle orientierte Blättchen der tiefer schmelzenden Modifikation gebildet hatten (Abb. 5). Diese Beobachtung spricht dafür, daß sich die beiden Modifikationen des Bromurals zueinander enantiotrop verhalten. Nach WATANABE⁷, der beide Modifikationen eingehend studierte, liegt Monotropie vor. Die Bildung einer Tieftemperaturform aus einer Hochtemperaturform wurde früher schon bei der orientierten Abscheidung anorganischer Stoffe beobachtet, allerdings verbunden mit einer Desorientierung⁸.

⁷ A. WATANABE, Über den Dimorphismus von α -Bromisovalerianylharnstoff. J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **58** (1938) 145–149; ref. Chem. Zbl. **1939** I, 3876.

⁸ G. M. SCHWAB, Kristallorientierung in Anlaufschichten. Z. physik. Chem., Abt. B **51** (1942) 245–264.

4. Beschaffenheit des Trägers

Beim Arbeiten mit anorganischen Trägern hatte sich die Notwendigkeit ergeben, möglichst frische und peinlich saubere¹ Träger zu verwenden. Die organischen Stoffe scheinen diesbezüglich viel weniger anspruchsvoll zu sein. So haben wir z. B. auf Kristallen von Chloranil, die wir aus einem Gefäß entnommen hatten, das sicher schon mehr als 10 Jahre bei uns im Institut steht, ohne jede Vorbehandlung tadellose Orientierungen erhalten. Abreißflächen von Anthracen, die wir etwa 5 Monate unbedeckt aufbewahrten, ergaben ebenfalls noch orientierte Abscheidungen. Viele organische Stoffe

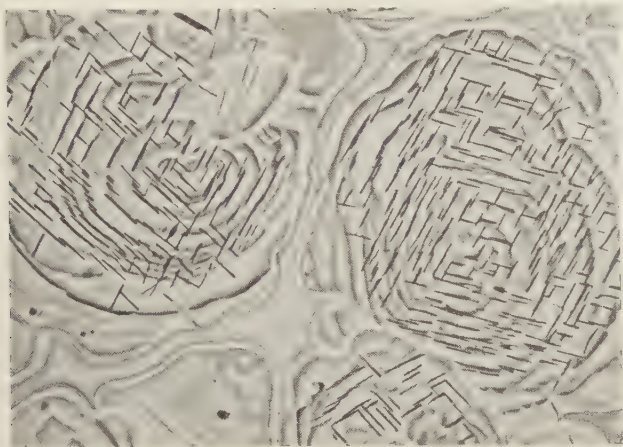


Abb. 6. Bromural auf (001)-Phenanthren

verdampfen schon bei Zimmertemperatur in geringem Maße, so daß ihre Kristallflächen gewissermaßen jederzeit als frische Abbaufächen betrachtet werden können.

Wir konnten in einer früheren Arbeit⁹ zeigen, daß zur orientierten Abscheidung organischer Stoffe die Träger nicht eben sein müssen. Abb. 6 bringt eine spiralig terassierte Wachstumsfläche von Phenanthren mit orientierten Kristallen von Bromural ($T_T = 20^\circ$). Bei erwärmten Trägern konnten wir allerdings beobachten, daß stark unebene und vor allem dicke Träger schon bei tieferer T_T zu schlechterer bzw. fehlender Orientierung führten als ebene und dünne Träger. Die Unebenheiten stellen meist Spiralstufen oder ganze Spiralhügel dar, die im Ruhezustand keimbildungserleichternd wirken, bei höherer

⁹ M. BRANDSTÄTTER, Kristallabscheidung auf Wachstumsspiralen. Naturwissenschaften 42 (1955) 643.

Temperatur aber unter lebhafter Oberflächenbewegung abgebaut werden, wodurch die ursprüngliche Ordnung gestört wird.

Auch bezüglich der Zufuhr der Gastsubstanz erscheinen die organischen Stoffe wenig empfindlich. So erfolgte bei unseren Versuchen die Gastabscheidung häufig innerhalb weniger Minuten, in manchen Fällen (bei entsprechend hoher Gasttemperatur) blieben die Träger nur einige Sekunden der Einwirkung der Gastphase ausgesetzt und die abgeschiedenen Kristalle waren trotzdem orientiert.

Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck

The Reaction Sequence in Larvikite Feldspars

By **J. V. SMITH** and **I. D. MUIR**

With 3 figures

(Received August 16, 1957)

Auszug

Die postkristalline Reaktionsabfolge larvikitischer Feldspäte — in dieser Zeitschrift von MUIR und SMITH (1956) früher beschrieben — wurde auf Grund weiterer Röntgenuntersuchungen der Zwillingsorientierung der entmischten Feldspatkomponenten diskutiert. Mit Vorbehalt wird als Deutung vorgeschlagen, daß bei ternären Feldspäten, die unter plutonischen Bedingungen kristallisierten, gewisse Beziehungen bestehen zwischen der Größe der entmischten Bereiche und der chemischen Zusammensetzung relativ zum Zweiphasengebiet der Peristerit-Entmischung.

Abstract

The sequence of post-crystallization reactions for larvikite feldspars, previously described by MUIR and SMITH (1956) is discussed in the light of further X-ray evidence on the orientation of twinned components of the unmixed feldspars. It is suggested tentatively that there may be some relation between coarseness of unmixing in ternary feldspars which have crystallized under plutonic conditions and the presence of the peristerite two-phase region.

Introduction

In a recent paper (MUIR and SMITH, 1956), we gave a detailed account of the mineralogy of the feldspars from some typical larvikites and concluded that, apart from relics of primary plagioclase, the feldspars showed textural and crystallographic relations that were consistent with the unmixing and inversion from a single lime-bearing soda-rich alkali feldspar which had crystallized originally in the high-temperature disordered state. No attempt was made to deduce the sequence of the possible post-crystallization reactions for it was thought best to await the results of several studies then being carried out by MACKENZIE and SMITH. Now that these investigations have been completed, further progress can be made with the larvikites.

LAVES (1956) has set out in detail the characteristics of the possible post-crystallization reactions in ternary feldspars and, on the basis

of our descriptions, has suggested a sequence of changes to explain the textural features of our specimen 8. Although he agreed with our general conclusion that the observed relations were consistent with unmixing and inversion from an original single phase, not all the details of his scheme agree with the detailed proposals of this paper. In addition to specimen 8, we gave a full description of specimen 1, a representative of the other extreme of larvikites; an unmixing and inversion sequence will also be proposed for this specimen. In order to provide further evidence on the validity or otherwise of these proposed sequences, the specimens have been re-examined, chiefly by X-ray methods.

As the proposed reaction schemes depend so much on the new results obtained by MACKENZIE and SMITH, it is necessary to give a brief resumé of their significance.

MACKENZIE (1957) has crystallized glasses of albite composition under severe hydrothermal conditions and has shown that, at all temperatures, high-albite is the initial product (below 400 °C, water reacts with the glass to give a zeolithe, analcite solid solution). Prolongation of the hydrothermal treatment at constant temperature resulted in an asymptotic approach to an albite whose X-ray properties were characteristic of that temperature. The transition was so sluggish that it was difficult to obtain equilibrium especially at the lower temperatures. Nevertheless the results indicate with a fair degree of probability that fully-ordered low-albite (the change from low- to high-albite is caused by disordering of the Si and Al atoms) is the stable form below 450 °C. Above this temperature, the stable form is a transitional albite whose X-ray properties at first rapidly approach those of high albite as the temperature increases to 700 °C but then change more slowly, the change continuing right up to the melting point. As it was previously thought that the change from high- to low-albite occurred over a narrow temperature range near 700 °C, the new results require a change in the phase relations thought to govern the alkali feldspars. Unfortunately the effect of severe hydrothermal treatment on alkali feldspars of other compositions cannot be known for some time and it is necessary to rely on other evidence for knowledge of their phase relations.

Although the hydrothermal study of pure synthetic albite has demonstrated a continuous change over a wide temperature range, investigations of natural alkali feldspars have indicated that the structural changes that occur on cooling are usually discontinuous.

TUTTLE (1952) has shown that the optical properties of natural alkali feldspars fall into two major groups. Volcanic specimens mostly fall in a well-defined series—the low-sanidine-anorthoclase series. Plutonic and pegmatitic specimens fall in a well-defined band that lies between the two extremes given by the orthoclase low-albite series and the microcline low-albite series. The transition between these two series is continuous but the transition between the low-sanidine and orthoclase series is essentially discontinuous for few specimens give optical properties that fall between the extremes.

SMITH and MACKENZIE (to be published) have made a systematic X-ray and optical study of alkali feldspars from localities specially chosen to represent the transition from volcanic to plutonic conditions. While the optical properties change continuously, the X-ray properties show that there is a discontinuity between the sanidine and orthoclase series. For example, specimens from the Beinn an Dubhaich granite and the Slieve Gullion ring dykes contain crystals with values of $2V$ lying between the two series: the X-ray photographs reveal the presence of two types of material, one belonging to the sanidine series and the other to the orthoclase series, relative amounts being proportional to the change in $2V$. The chief difference between the two types of material consists largely in the exsolved soda-rich phase which is anorthoclase for the former and an albite or oligoclase for the latter. Although the optical properties of the exsolved albite or oligoclase sometimes (as in the larvikites described above) indicate that the Si, Al order is not complete, there is a sudden large increase of ordering in the exsolved sodic phase of the natural alkali feldspars. The different behaviour of the pure synthetic albite indicates that solid solution of potash and lime feldspars so severely lowers the temperature at which ordering of the Si and Al atoms commences in sodic alkali feldspars, that an igneous alkali feldspar unmixes before the Si, Al ordering commences. Thus it is permissible to apply the data for the unmixing solvus and the sanidine-anorthoclase inversion obtained from synthetic and volcanic alkali feldspars to the first stages of cooling in plutonic specimens. This conclusion is of great importance in justifying our proposed sequences of reactions in the cooling of the larvikite feldspars.

Specimen 1

No primary plagioclase was detected in this specimen. The feldspar crystals are only slightly zoned and consist largely of a crypto perthite which displays beautiful schiller effects. A few isolated patches reveal

unmixing on a microscopic scale. The composition of the bulk feldspar is very close to that of an anorthoclase ($\text{Or}_{28.1}\text{Ab}_{61.8}\text{An}_{10.1}$) from Mt. Kenya used by MACKENZIE (1952) in an investigation of ternary feldspars. If the larvikite had been cooled so rapidly that ordering and unmixing were prevented, the temperature for the anorthoclase-sanidine displacive inversion would be near to 140°C — the value found for the Kenya anorthoclase.

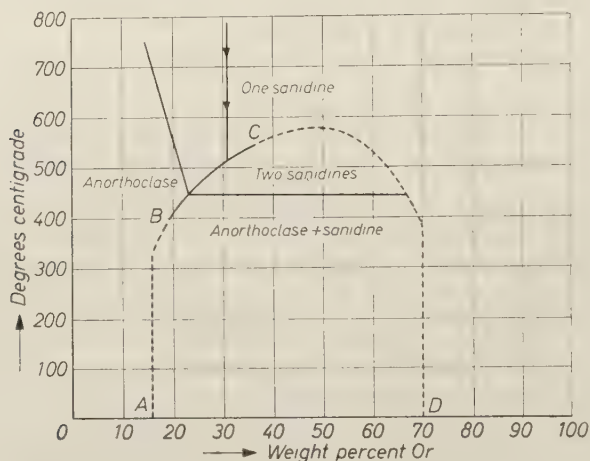


Fig. 1. Portion of the phase diagram for alkali feldspars from volcanic rocks as given by SMITH and MACKENZIE (1958). The portion *BC* of the unmixing solvus was determined directly. The remainder was inferred. The arrowed line shows the track taken by larvikites 1 and 8.

Since the larvikite would have begun to crystallize at a high temperature, its feldspar should have crystallized initially in the monoclinic disordered state and would best be described as a lime-bearing soda-rich sanidine. Upon cooling, unmixing would be expected to begin before the monoclinic—triclinic displacive¹ inversion could occur; for SMITH and MACKENZIE (1958) have shown that a natural lime-free high-temperature alkali feldspar with the same Or/Ab ratio would begin to unmix at a temperature slightly above 500°C (Fig. 1). The solid-solution of some 10% of anorthite in the larvikite feldspar would almost certainly raise the temperature of first unmixing because of the incompatibility of lime and potash feldspars. BOWEN and TUTTLE

¹ A transformation in which atoms are merely displaced, in contrast to a reconstructive transformation, in which the structure breaks down and is rebuilt. [M. J. BUEGER, *Amer. Mineralogist* **33** (1948) 101.]

(1951) have shown that unmixing occurs very rapidly under hydrothermal conditions while SMITH and MACKENZIE have shown that at 500 °C, equilibrium in the dry state can be established in a few months thus demonstrating that there should be no delay in the unmixing of plutonic alkali feldspars. Therefore, the original sanidine of specimen 1 should have unmixed into two sanidines at a temperature above 500 °C. On further cooling to a temperature of 450 °C (or a higher temperature, if the An-content raises the unmixing solvus) the more soda-rich of the two sanidines would have changed to a lime-bearing anorthoclase unless ordering of the Si and Al atoms had already commenced. The temperature at which the change from anorthoclase to oligoclase took place cannot be predicted for the reasons given in the introduction, but if it took place below 450 °C, the two-sanidine antiperthite would change in two stages; first to a sanidine-anorthoclase anti-perthite and then to an orthoclase-oligoclase anti-perthite.

In our earlier paper (op. cit., p. 187) it was stated that the exsolved K-feldspar is monoclinic. Further study of X-ray photographs has revealed the presence of short diffuse streaks centred on the more intense spots: measurement of the streaks show that they result from albite-twinned microcline of only moderate departure from monoclinic symmetry. In the first paper, the value of $2V$ obtained for a small patch of exsolved potash-feldspar lay between the orthoclase and microcline series and the new X-ray study confirms this observation and its implication. The new observations in conjunction with optical measurements have confirmed that the oligoclase is in a low structural state. The crystallographic orientation of the components of the perthite can only be explained (LAVES, 1950) if they were derived from a monoclinic material; for the 010 twin plane and b twin axis of the oligoclase and microcline twinning are perpendicular, and nearly parallel to the 010 and b crystallographic elements of the exsolved monoclinic potash phase.

Specimen 8

A small amount of separate plagioclase crystals is present and the textural relations suggest that they crystallized directly from the magma but became unstable as the temperature fell and were partly resorbed.

The remainder of the feldspathic portion of the magma crystallized to give a lime-rich alkali feldspar containing both disordered K, Na and Ca atoms and disordered Si and Al atoms. Cooling was too rapid

for the establishment of equilibrium and the crystals became chemically zoned as shown by the progressive decrease, from core to margin, of the refractive indices of the smaller crystals which are still optically homogeneous. An approximate assessment of the chemical variation may be made from the observed variation of the refractive indices and from the trend of crystallization for the kjelsåsité-larvikite-nordmarkite series deduced by BARTH (1944) and OFTEDAHL (1949). Fig. 2 shows the relevant data where it may be seen that the content of soda-feldspar stays very nearly constant whereas the percentage of potash-feldspar increases during growth at the expense of lime-feldspar.

Estimation of the temperatures at which inversion occurred is rather difficult. In Fig. 2 are shown the temperatures obtained by

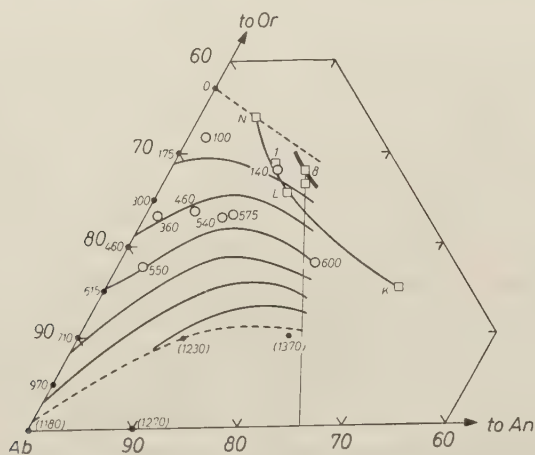


Fig. 2. The chemical compositions and inversion temperatures of certain ternary feldspars. *KLN* represents the trend of the rock series kjelsåsité-larvikite-nordmarkite as given by OFTEDAHL (1948). The square 1 gives the bulk composition of the feldspar of larvikite 1. The square 8 gives the bulk composition of the feldspar of larvikite 8, except for the primary plagioclase An_{26} . The total composition of the feldspar is shown on the tie line between square 8 and the composition $Ab_{74}An_{26}$. The heavy band shows the inferred range of zoning. The open circles give the temperatures for the monoclinic—triclinic inversion in natural high-temperature ternary feldspars found by LAVES (1952) and MACKENZIE (1952). The solid circles give the inversion temperatures for synthetic specimens used by MACKENZIE. Those enclosed in brackets are above the solidus and represent metastable conditions. The two broken line curves represent the compositional boundaries between the sanidine, anorthoclase and high-plagioclase fields (see MACKENZIE (1952) and SMITH and MACKENZIE (1958) for a detailed explanation). The solid line curves in the anorthoclase field show the inferred contours for the temperature of the monoclinic—triclinic inversion. The contours for the temperatures 200, 400, 600, 800, 1000, and 1200°C are shown.

MACKENZIE (1952) and LAVES (1952) for the monoclinic—triclinic inversion in synthetic and analyzed natural ternary feldspars. It will be seen that there is no data for the composition range of larvikite 8 and resort must be made to extrapolation. The values obtained by this method are admittedly hypothetical but they suggest that the maximum temperature of the anorthoclase—sanidine inversion for the whole of specimen 8 is not likely to exceed 200 °C. The inversion temperature of the core should be slightly greater than that for the margin.

Unmixing of the Na, K or Ca ions should begin at a temperature not less than 500 °C for the same reason as that given for specimen 1. The whole of the feldspar crystals should have unmixed into an antiperthite of two sanidines before the inversion to anorthoclase could take place.

At a somewhat lower temperature the ordering of the Si and Al atoms may be expected to begin with the production of an antiperthite of orthoclase and oligoclase. Investigation of six crystals by X-ray and optical methods has shown that no microcline is present and that the oligoclase has not attained the extreme low-temperature state. As with specimen 1, the crystallographic orientation of the perthitic components is consistent only with the unmixing of an original single monoclinic phase. The cores of the crystals are more coarsely perthitic than the margins but the crystallographic orientation is the same, apart from a slight disorientation caused by mosaic structure.

In the core there are some patches in which only one phase remains: one of these areas, examined by X-ray methods, consists solely of oligoclase which is both albite and pericline twinned. The 010 twin plane is perpendicular to the *b* twin axis, a condition that can only result if the crystal were once monoclinic. Thus the oligoclase is shown to be the relic of a lime-bearing soda-rich sanidine, the only monoclinic phase from which it could have been derived and it provides a remarkable example of twinning controlled by another phase which no longer exists.

There are three points that suggest that specimen 1 has cooled more slowly than specimen 8: specimen 1 contains both microcline and orthoclase whereas specimen 8 contains only orthoclase; the exsolved oligoclase in specimen 1 is in the low-temperature state in contrast to the transitional state of specimen 8; the feldspars of specimen 1 are almost unzoned chemically in contrast to the fairly strong zoning of specimen 8.

Discussion

Two points remain for discussion: the factors which control the coarseness of unmixing, and those which govern the optical symmetry.

Our observations on larvikite 8 show that the more calcic cores unmix into a coarse micropertthite whereas the more potassic margins consist of cryptopertthite. Moreover, the feldspar of larvikite 1, which has a somewhat similar composition to the margin of the feldspar from

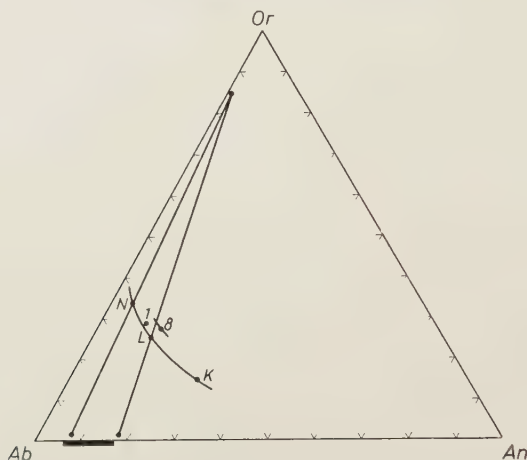


Fig. 3. Compositional relations between the bulk feldspar and the unmixed phases of the Oslo rock series kjelsåsité-larvikite-nordmarkite. The significance of the points *K*, *L*, *N*, 1, 8 is explained in the legend to Fig. 2. The heavy band shows the composition range of peristerites.

larvikite 8, has a similar cryptopertthitic texture, in spite of an apparently slower rate of cooling. Further evidence on the coarseness of unmixing of the feldspars from the Oslo region has been given by OFTEDAHL (1949, p. 64) who found that the more calcic nordmarkites contain a coarse micropertthite whereas the less calcic ones contain a cryptopertthite. (The more calcic members of the Oslo plutonic rocks series, the kjelsåsités, show a variety of feldspar textures and OFTEDAHL believes that in some of them two feldspars have crystallized side by side to give a primary intergrowth. Thus they are not directly comparable to the nordmarkites and larvikites.) The bulk chemical composition, therefore, has an important effect on the coarseness of the pertthite, for larvikites and nordmarkites form a continuous rock series and crystallized under similar conditions. Fig. 3 shows the relations between the compositions of the bulk feldspar and the exsolved alkali and plagioclase feldspars for the rock series kjelsåsité-larvikite-

nordmarkite. The bulk compositions are those figured by OFTEDAHL: the exsolved potash phase has been assumed to have a composition $\text{Or}_{84.5}\text{Ab}_{14.5}\text{An}_1$ and the composition of the exsolved plagioclase has been obtained by difference. (Moderate variation of the assumed composition of the potash phase has little effect on the inferred composition of the plagioclase.) The exsolved plagioclase may be seen to range in composition from An_0 — An_8 for An-poor nordmarkites, to An_8 — An_{18} for calcic nordmarkites and potassic larvikites, and An_{18} onwards for calcic larvikites. LAVES (1954) showed that pegmatitic plagioclases from An_6 to An_{17} consist of a parallel growth of an albite and an oligoclase (a peristeritic growth) whereas plagioclases of composition An_2 and An_{18} onwards were homogeneous.

There is a close similarity between the composition ranges of the peristerites and the exsolved plagioclases of those nordmarkites and larvikites which are cryptoperthitic. Hence, it might be suggested that under similar conditions of crystallization, the coarseness of unmixing of these ternary feldspars may be governed by the same factors as determine the peristerite solvus.

LAVES has proposed that the cores of specimen 8 are optically triclinic because the unmixing occurred after the monoclinic—triclinic inversion had taken place whereas the margins are optically monoclinic or near monoclinic because unmixing prevented the occurrence of the monoclinic—triclinic inversion in the original homogeneous crystals. (The margins are usually slightly triclinic.) We have already presented detailed reasons for believing that unmixing preceded the monoclinic—triclinic inversion throughout both the margin and core. We find that the core is optically triclinic because the exsolved triclinic plagioclase has segregated into regions at least several times larger than the wave-length of light thus permitting the regions to have separate optical properties. The margin is optically monoclinic, or nearly monoclinic, because it is twinned on a sub-microscopic scale with the amounts of the twin components balancing or nearly balancing to give monoclinic or near monoclinic optical properties. The twin lamellae in the cores are very narrow (about 10^{-3} cms wide) and if the wave-length of light were artificially raised to a value greater than this, say 10^{-2} cms, the twinning would no longer be visible. Optical examination of the exsolved oligoclase of the cores shows that the twin lamellae are usually fairly well balanced (see MUIR and SMITH, Fig. 1 b) so the cores would have pseudo-monoclinic symmetry under the hypothetical conditions and would thus not differ in symmetry from the margins.

Another argument against the validity of LAVES's hypothesis is given by the crystallographic orientation of the perthitic components. LAVES (1952) and SMITH and MACKENZIE (1958) have described unmixed high-temperature alkali feldspars in which the exsolved potash phase has adopted the crystallographic elements of the exsolved triclinic soda phase. SMITH and MACKENZIE maintain that unmixing occurred from a triclinic crystal — an anorthoclase. As described earlier in this paper, the crystallographic orientation of both the core and margin are consistent only with the unmixing of a monoclinic crystal.

In the first paper, the feldspars were described as the derivatives of a lime-bearing anorthoclase. In accordance with the nomenclature used by SMITH and MACKENZIE (1958) the word anorthoclase should be replaced by soda-rich sanidine. The present assemblages are best described as antiperthites of oligoclase and orthoclase (or microcline).

References

- T. F. W. BARTH (1944), Studies on the igneous rock complex of the Oslo region. II. Systematic petrography of the plutonic rocks. *Skr. Norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl.* **9**, 1—104.
- F. LAVES (1952), The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars. *J. Geology* **58**, 548—571.
- (1954), The co-existence of two plagioclases in the oligoclase compositional range. *J. Geology* **62**, 409—411.
- (1956), Über die Bedeutung der Barbierit-Analbit-Umwandlung (displacive transformation) für die Erscheinungsformen der Feldspäte in Larvikiten und Rhombenporphyren. *Z. Kristallogr.* **107**, 196—201.
- W. S. MACKENZIE (1952), The effect of temperature on the symmetry of high-temperature soda-rich feldspars. *Amer. J. Sci., Bowen Vol.* **319**—342.
- (1957), The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Amer. J. Sci.* **255**, 481—516.
- I. D. MUIR and J. V. SMITH (1956), Crystallization of feldspars in larvikites. *Z. Kristallogr.* **107**, 182—195.
- C. OFTEDAHL (1948), Studies on the igneous rock complex of the Oslo region. IX. The feldspars. *Skr. Norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl.* **3**.
- J. V. SMITH and W. S. MACKENZIE (1958), To be published.

Department of Mineralogy, College of Mineral Industries,
The Pennsylvania State University, University Park, Pa., USA

Department of Mineralogy and Petrology, University of Cambridge, England

Contribution No. 56—54, College of Mineral Industries,
The Pennsylvania State University, University Park, Pa., USA

Precipitation of Ni_3Al from Nickel Solid Solution as Ogdoadically Diced Cubes

By J. H. WESTBROOK

With 11 figures

(Received September 19, 1957)

Auszug

Die Gestalt der Ni_3Al -Ausscheidungen aus verschiedenen ternären Nickellegierungen variiert mit deren Zusammensetzung und den Temperungsbedingungen. Eine besonders einfache symmetrische Form, die als geachtelter Würfel bezeichnet werden kann, wird diskutiert.

Abstract

The morphology of Ni_3Al precipitates in various ternary nickel solid solutions has been observed to vary with both composition and heat treatment. The origin of one particularly simple and symmetric array designated as an ogdoadically diced cube is considered.

During a study of some Ni_3Al rich alloys¹ a curious form of the Ni_3Al particles was observed in certain precipitation alloys. All of these alloys were Ni-Al-X ternary compositions which lie at positions in the phase diagram such that they are single-phase face-centered cubic nickel solid solutions at high temperatures, but two-phase dispersions of ordered face-centered cubic Ni_3Al in a leaner nickel solid-solution matrix after precipitation has occurred at lower temperatures.

Three general types of precipitate morphology, as illustrated in Figs. 1a—3a, have been observed after rapid cooling from the solution temperature in a watercooled cooling chamber. The sketches of Figs. 1b—3b are idealized representations of what we believe we are seeing. Fig. 1 is representative of the case where the Ni_3Al particles appear as cubes whose relative orientations are identical within a single matrix grain but whose centers are randomly dispersed. (Other orientations of the metallographic section have been found to give

¹ J. H. WESTBROOK, unpublished research 1955.

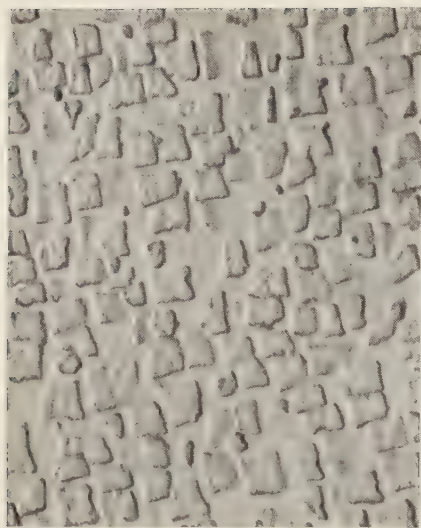
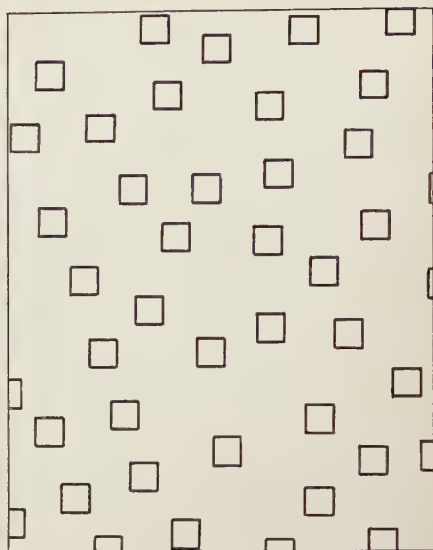
Fig. 1a. Electron micrograph, 20,000 \times 

Fig. 1b. Idealized structure

Fig. 1. Most common type of microstructure of Ni_3Al precipitated from solid solution

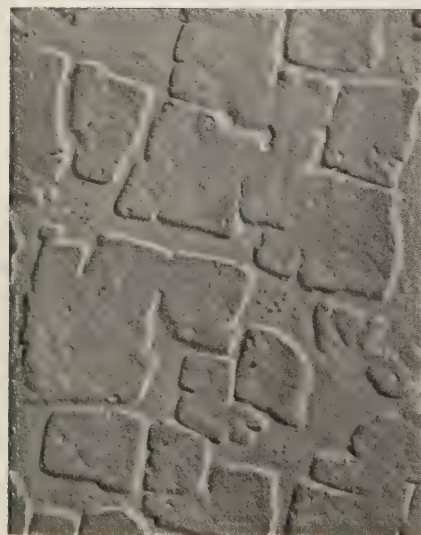
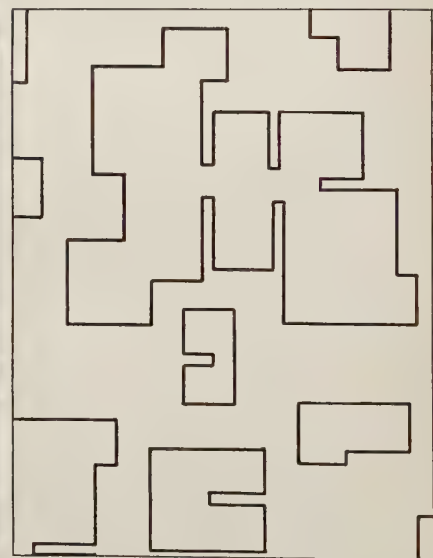
Fig. 2a. Electron micrograph, 20,000 \times 

Fig. 2b. Idealized structure

Fig. 2. Transitional arrangement of Ni_3Al precipitate in a Ni-W-Al alloy

other cubic sections than the squares of Fig. 1). In Fig. 2 the same tendency for the development of cubic faces on precipitate particles is still apparent but now, rather than a random dispersion of discrete cubes, there is a trend toward a complex of asymmetrical cuboid forms at each nucleation center. This condition is regarded as a transitional case between the situation in Fig. 1 and that of Fig. 3, where the cubic

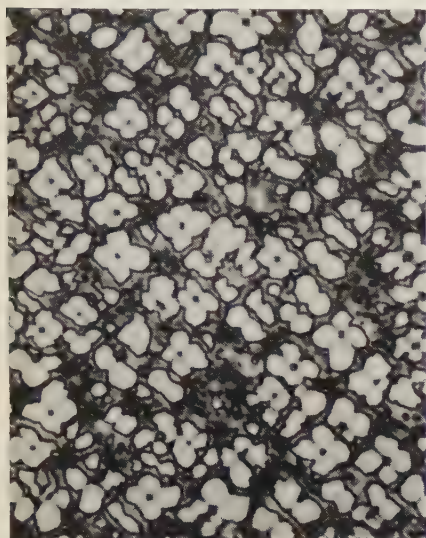


Fig. 3a. Light micrograph, $2,000\times$

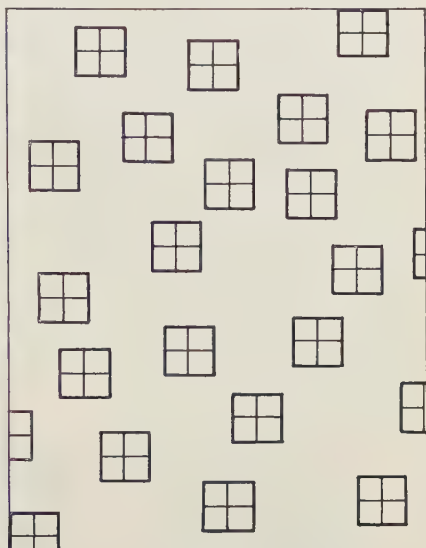


Fig. 3b. Idealized structure

Fig. 3. Quadrifid groupings of Ni_3Al in a Ni-Ti-Al alloy

particles formed in a Ni — 7.5 A/o Ti — 7.5 A/o Al alloy appear as quadrifid or four-leaf clover groupings. The unusual structure of this latter case attracted our attention and forms the subject of the present paper. What appear to be similar structures to that of Fig. 3 have been noted by TAYLOR and FLOYD² in the Ni-Cr-Al system (see Fig. 16 of their paper) and by NEWKIRK³ in the Cu-Fe system. Two observations were indicative of three- rather than two-dimensional symmetry in the structure of Fig. 3. These were the frequency with which the highly symmetric array of Fig. 3 appeared within a given sample, and the fact that essentially identical structures could be found on both sides of a high-angle grain boundary. A model postulated to conform

² A. TAYLOR and R. W. FLOYD, The constitution of the nickel-chromium aluminum system. *J. Inst. Metals* **81** (1952-1953) 451.

³ J. B. NEWKIRK, Mechanism of precipitation in a Cu-2.5% Fe alloy. *Trans. AIME* **209** (1957) 1214.

with these observations is illustrated in Fig. 4 and may be described as an ogdoadically diced cube⁴. This paper will describe some of the evidence supporting the postulated model and will discuss the possible reasons for the occurrence of this mode of precipitation⁵.

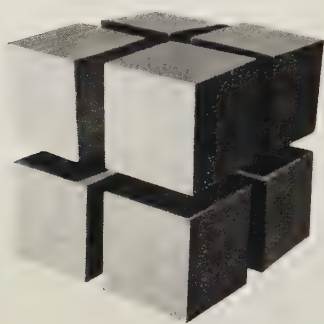


Fig. 4. Model of an ogdoadically diced cube

In order still better to visualize the possible two-dimensional sections of the proposed form, a number of solid wooden models were made up using pine for the precipitate cubes and mahogany for the interleaving matrix. From this model it is obvious why the quadrifid shape can be so often found in random sections. Not only will all three types of (100)

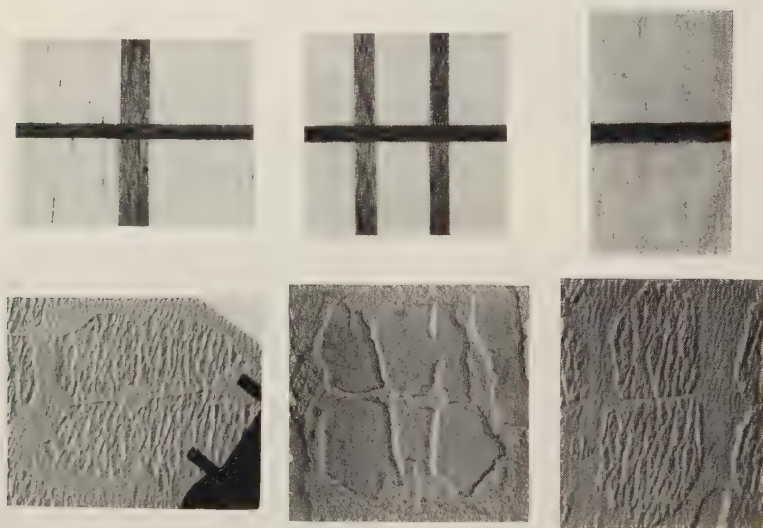


Fig. 5. Comparison of geometries of (110) slices from the wooden models and electron micrographs (5,000 \times)

⁴ See WEBSTER, ogdoad = a group of eight, dice = to cut into small cubes.

⁵ The micrographs to be presented subsequently indicate that perhaps the true shape of the individual units of each ogdoad is an octahedrally truncated cube rather than a simple cube. For the purposes of the present discussion no distinction will be made between these forms.

cuts show this section but so also will many of the other types of planes containing a $[100]$ direction. Cuts were then made through the wood models along several simple crystallographic planes and the geometries of the sections examined. The photographs in the upper portions of Figs. 5 to 7 illustrate some of the geometries thus obtained. Many of



Fig. 6. Comparison of geometries of slices from the wooden models and electron micrographs ($5,000\times$)

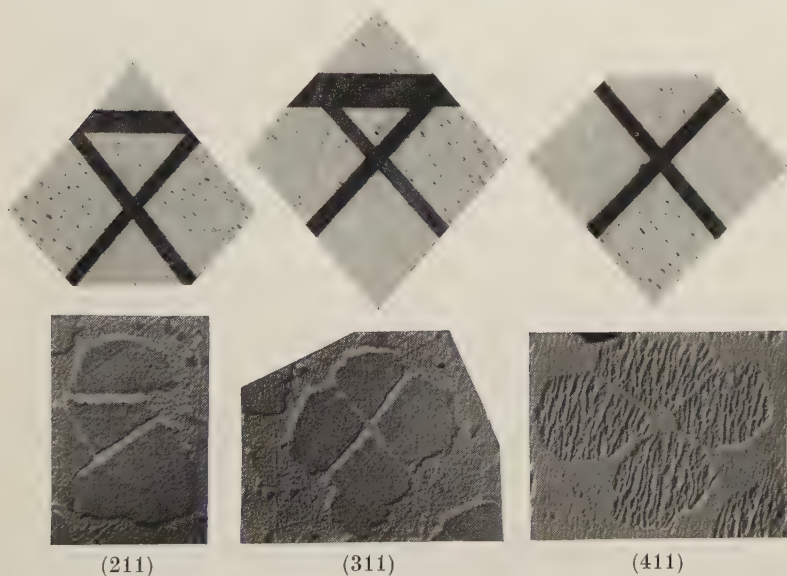


Fig. 7. Comparison of geometries of slices from the wooden models and electron micrographs ($5,000\times$)

these patterns were closely matched by patterns found in electron micrographs of the Ni—Ti—Al alloy previously mentioned as shown in lower portion of the same figures. Collectively, these electron micrographs furnish strong support for the postulated model of Fig. 4. It may therefore be deduced from the micrographs that in this alloy so treated

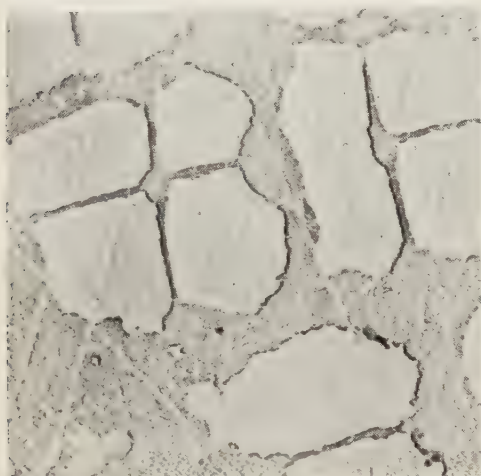


Fig. 8. Typical imperfection in an ogdoadically diced cube, 10,000 \times

the cube edge of the master cube is about 2.5μ and the spacing between individual cubes about 250 Å.

Two distinct modes of origin for the octaploid morphology may be suggested: subdivision of the master cube or concertive formation of eight individual cubes. On the basis of present evidence, the former mode is not very likely. It cannot, for example, explain a degenerative or transitional structure such as that of Fig. 2. The size of the cubes of the morphology of Fig. 1

is about one tenth the size of the master cube of the ogdoadically diced type which observation also casts doubt on the likelihood of the subdivision hypothesis. It might be argued, however, that splitting only occurs under conditions which permit the master cube to grow to a certain minimum size, but then one would expect occasionally to find a cube, perhaps formed during later stages of precipitation, as yet unsplit. No such cases have been observed. The type of irregularity which is occasionally observed is an obliteration (in whole or in part) of one of the normal interstices as seen in some of the previous micrographs and strikingly in Fig. 8. This observation is more compatible with the concertive formation hypothesis, under which assumption it is interpreted as the chance intergrowth of two perfectly oriented individual cubes. (See further below.)

Assuming the concertive formation hypothesis is indeed correct, one must still consider whether the individual cubes of an ogdoad nucleate at discrete sites or from a common center, and whether their nucleation and growth occurs essentially simultaneously or sequentially.

Positive answers to these questions must await more critical experiments. At this point only negative observations have been made, i.e., no foreign nucleus has ever been detected at the center of the ogdoad and no evidence of sequential growth has been seen.

Despite these uncertainties with regard to the nucleation, the aspects of the growth process which bear on particle shape can be profitably discussed. The shapes of the particles of a new phase which form upon decomposition of a single phase may vary considerably as a result of the concomitant effects of strain energy, interfacial energy, diffusion conditions, and anisotropies of growth rate. Distortions of simple shapes by preferential growth at corners and edges due to concentration gradients may yield trefoils, Maltese crosses, or similar geometries. PAPAPETROU⁶ has presented a model of this latter type which appears to conform to the present observations. In the beginning a minute cube forms from the original nucleus but soon acquires pointed extensions at the corners due to increased activity at such sites as compared to the faces (see

Figs. 9 and 10). In later stages of growth, however, the sides of such extensions disappear since they are comprised of high index faces, the growth rate normal to which is much greater than that for those of low index. In the usual cases observed, either internal or external constraints limit growth to a quadrifid two-dimensional figure. The full three-dimensional form of PAPAPETROU's model might obtain, however, when such constraints are absent. The fact that the particle can grow to relatively large size without other than occasional intergrowth of two secondary cubes such as *A* and *B* in Fig. 9 (d) is attributed to a combination of the difficulties in diffusion down the interfacial channel between *A* and *B* and the possible slight disregistry between *A* and *B*, particularly near their outer faces.

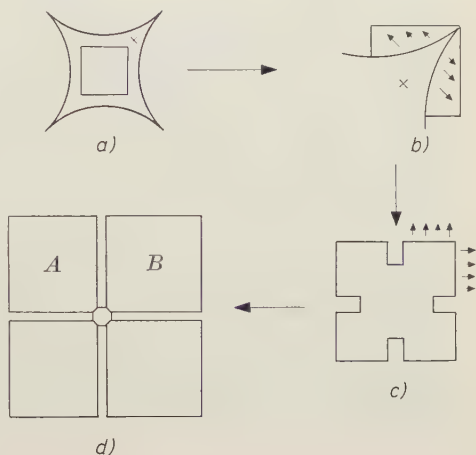


Fig. 9. Two-dimensional corner growth on a square (after PAPAPETROU)

⁶ A. PAPAPETROU, Investigation of the dendritic growth of crystals. Z. Kristallogr. **92** (1935) 89–130.

Experimental observations lend support to the picture presented above. In all three systems in which the ogdoadically diced cubes have been observed, Ni—Cr—Al, Ni—Ti—Al, and Cu—Fe, the precipitate has almost exactly the same cell dimension as the matrix in which it appears (within about 1%, 0.1% in the case of Ni—Cr—Al). The precipitate particle is therefore free to grow in three dimensions without constraint. It was further shown for the Ni—Cr—Al system by means of back-reflection LAUE patterns that the orientation of the Ni_3Al precipitate is identical to that of the matrix from which it forms.



Fig. 10. Early growth stage of Ni_3Al precipitate in nickel matrix, illustrating preferential corner and edge growth, cf. Fig. 9

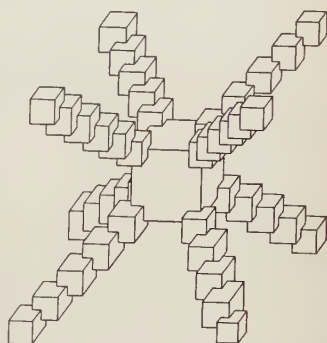


Fig. 11. Three-dimensional corner growth on a cube after BALAREW (see BUCKLEY⁷)

The ogdoadically diced cube morphology is also very sensitive to the particular precipitation heat treatment employed, which probably infers the requirement of a particular combination of nucleation rate N and growth rate G . It is supposed that for those instances in which the ogdoadically diced cubes are obtained, a critical value of the ratio $K = G/N$ is required. For $K = K_{\text{critical}}$, growth on existing nuclei completes the precipitation process before a third order of cubes can begin at cube corners of the second order set, as postulated by PAPAPETROU⁶ and illustrated in BUCKLEY⁷, reproduced in Fig. 11. Fig. 1 then represents a case where $K \ll K_c$ and only the first order of cubes is completed at each nucleation site. What was designated as a transitional case and illustrated in the Ni—W—Al system in Fig. 2 is then regarded

⁷ H. E. BUCKLEY, *Crystal Growth*. J. Wiley & Sons, N. Y. C., 1951. See Fig. 84, p. 232.

as an instance of the general case of PAPAPETROU with $K > K_c$. Similarly failure to obtain the ogdoadically diced cube morphology for identical heat treatment of closely neighboring compositions in the Ni—Ti—Al system in the present study and in the Ni—Cr—Al system in the study of TAYLOR and FLOYD is interpreted as an effect of chemistry upon the kinetics of nucleation and growth.

Conclusion

In an alloy system where precipitate-matrix matching is virtually perfect and hence no constraint is imposed on the precipitate particle, the three-dimensional corner growth model proposed by PAPAPETROU is followed. The particularly simple and symmetric array designated as an ogdoadically diced cube is inferred to result from a critical ratio of growth rate to nucleation rate.

Acknowledgements

The author is indebted to J. B. NEWKIRK and A. S. HOLIK for the electron micrographs. The wooden models are a result of the fine craftsmanship of HAROLD HYDE. It is also a pleasure to acknowledge valuable discussion with R. W. GUARD and R. C. DEVRIES.

General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York

Keimbildung und Epitaxie von Eis (I)

Von W. KLEBER und J. WEIS

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. September 1957)

Abstract

Study has been made of oriented overgrowth of ice on a variety of host crystals (iodyrit, PbI_2 , CdI_2 , biotite, gypsum, graphite) and the observed orientation effects discussed on a geometrical, kinetic and dynamic basis. Special features of the ice-crystal morphology, and particularly the dendritic growth tendency, have been clarified from the kinetic point of view. The far-reaching parallelism between the phenomena of epitaxis and nucleation of the host material is finally considered.

Auszug

Es wird über Versuche zur Erzielung orientierter Aufwachsungen von Eis(I) auf verschiedenen Trägerkristallen (Jodargyrit, PbJ_2 , CdJ_2 , Biotit, Gips, Graphit) berichtet. Die beobachteten Orientierungseffekte werden auf Grund gittergeometrischer, kinetischer und dynamischer Betrachtungen diskutiert. Besonderheiten der Morphologie der aufgewachsenen Eiskristalle, vor allem hinsichtlich ihrer dendritischen Ausbildungstendenz, werden vom kinetischen Gesichtspunkt aus zu deuten versucht. Schließlich wird auf den Zusammenhang zwischen Epitaxie und Kernwirksamkeit der Trägersubstanzen eingegangen, wobei sich eine weitgehende Parallele zwischen beiden Phänomenen aufzeigt.

Einleitung

Das Problem der Kernwirksamkeit kristallisierter anorganischer Substanzen bei der Kondensation von Wasserdampf ist im meteorologischen Schrifttum mehrfach behandelt worden [vgl. Literaturhinweise bei MASON (1950)]. Zum Teil lieferten diese experimentellen Untersuchungen einander widersprechende Ergebnisse. MASON und HALLETT (1957) haben neuerdings eine Reihe von Versuchen unter Verwendung sehr reiner Substanzen in sorgfältig gereinigter Luft zur Ermittlung ihrer Kerneignung für die Eiskristallisation wiederholt.

Äußerst günstig erwiesen sich AgJ , PbJ_2 und CuS . Die höchsten Temperaturen, bei denen dabei Eiskristalle gewonnen werden konnten, waren für $\text{AgJ} - 5^\circ\text{C}$, für $\text{PbJ}_2 - 6^\circ\text{C}$ und für $\text{CuS} - 7^\circ\text{C}$. Eine Reihe weiterer anorganischer Verbindungen erwies sich erst ab etwa -15°C als wirksam.

Im Zusammenhang mit der theoretischen Deutung der Kerneigenschaften ist immer wieder auf den Einfluß gitteraffiner Beziehungen zwischen Kernmaterial und Eis(I) hingewiesen worden [FOURNIER D'ALBE (1949), ISONO (1955), MASON und HALLETT (1957)]. Es lag daher nahe, die Möglichkeiten der orientierten Aufwachsung von Eis(I) auf anorganischen Trägerkristallen experimentell zu untersuchen [KLEBER und WEIS (1957), WEIS (1957)]. Ein Hinweis auf einen solchen Versuch findet sich auch bei MASON und HALLETT (1957), der uns jedoch bei Abschluß unserer eigenen Arbeiten nicht bekannt sein konnte.

Die Experimente, über deren Ergebnisse hier berichtet werden soll, haben die Epitaxie von Eis(I) auf kristallographisch definierten Flächen verschiedener Kristallarten zum Gegenstand. Über die eigentliche Fragestellung der Kernwirksamkeit hinaus lieferten die Resultate der Versuchsreihen grundsätzliche Erkenntnisse zum Mechanismus der orientierten Aufwachsung und zum Problem der Keimbildung auf Träger-Einkristallen.

1. Experimenteller Teil

1.1 Versuchsdurchführung

Die Aufwachsversuche wurden im Freien — bei gegebener Lufttemperatur (T_L), relativer Luftfeuchtigkeit (F_L) und Luftdruck (P_L) — durchgeführt. Die Anordnung bestand im wesentlichen aus einem einfachen Kühlblock nach BOËTIUS und einem mit Äthylalkohol als Kühlflüssigkeit betriebenen Ultrathermostaten nach HÖPPLER, mit dem Temperaturen bis -40°C erreicht werden konnten. Zur Beobachtung der Aufwachsungen wurden ein ROW-Polarisationsmikroskop mit Auflichtvorrichtung und für die Aufnahmen zusätzlich eine Exakta Varex mit Scharnieraufsatzstück verwendet.

Die Trägerkristalle wurden entweder auf den Objektträger aufgelegt (Biotit, Graphit u. a.), oder sie wurden direkt auf einen gereinigten Objektträger bzw. ein Deckgläschen aus der Lösung aufkristallisiert (PbJ_2 und CdJ_2).

Die Temperaturen auf der Oberfläche der Glasunterlagen wurden durch Eichung aus der Thermostatttemperatur ermittelt.

1.2 Experimentelle Ergebnisse

1.21 *Jodargyrit*. Es wurden natürliche Jodargyrit-Kristalle (β -AgJ) von Chañarcillo in Chile aus der Sammlung des Mineralogisch-Petrographischen Museums der Humboldt-Universität, Berlin, verwandt. Aus zwei Einkristallen wurden Spaltblättchen nach (0001) mit Abmessungen von etwa $0,5 \times 0,5$ mm hergestellt.

Während die Bedingungen $T_L = 6^\circ\text{C}$, $F_L = 95\%$ und $P_L = 758$ Torr bei den Versuchen mit anderen Trägerkristallen (z. B. PbJ_2) bereits

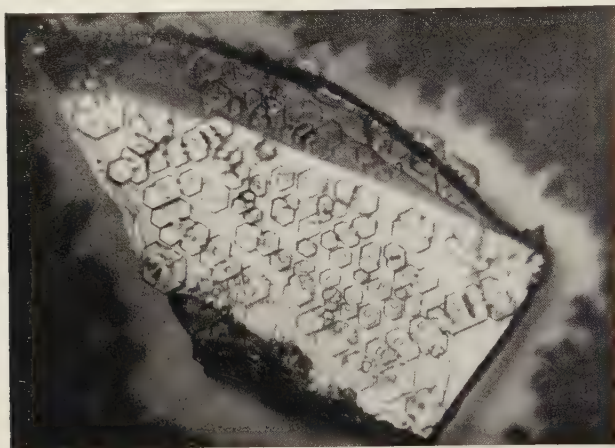


Abb. 1. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von β -AgJ. Vergr. $50 \times$

sehr ungünstig waren, ergaben sich bei Verwendung von β -AgJ bereits gute Orientierungseffekte. Ausgezeichnete orientierte Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von β -AgJ wurden bei den Bedingungen $T_L = 2^\circ\text{C}$, $F_L = 80\%$ und $P_L = 783$ Torr und Trägertemperaturen (T_T) von -5°C an abwärts erhalten (Abb.1). Die Aufnahme der Abb.2 zeigt dieselbe Aufwachssituation 4 Min. nach der Aufnahme Abb.1. Es ist eine zunehmende Abrundung der Eiskriställchen erkennbar.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Versuchen auf der Glasunterlage ein dendritischer Eiskristallrasen entstanden ist, wobei um den β -AgJ-Träger herum ein deutlicher Hof erscheint, der von Kristallisationen im wesentlichen freigebblieben ist.

Als charakteristische Kristallisationstracht des Eises sind bei diesen Orientierungen nur hexagonale Täfelchen mit (0001) und dem schmalen Prisma $\{10\bar{1}0\}$ festzustellen. Dabei ist die Tendenz zur Skelettbildung deutlich.

Orientierungsgesetz von Eis(I) auf β -AgJ ist:

$$(0001)_{\text{Eis}} \parallel (0001)_{\text{AgJ}}, \quad a_{\text{Eis}} \parallel a_{\text{AgJ}}.$$

1.22 *Bleijodid*. Die Aufwuchsversuche auf PbJ_2 erforderten bereits wesentlich tiefere Trägertemperaturen als bei β -AgJ. Bedingungen, bei denen gute Orientierungsergebnisse erzielt werden konnten, sind u. a.: $T_L = -5^\circ\text{C}$ bis -7°C , $F_L = 80\%$, $P_L = 765$ Torr und $T_T = -15^\circ\text{C}$ bis -18°C . In Abb. 3 ist ein solcher gelungener Orientierungsversuch festgehalten. Man erkennt auch hier wiederum hexagonale Tafeln mit

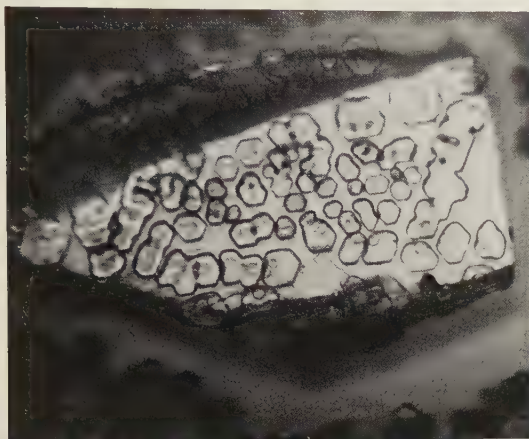


Abb. 2. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von β -AgJ, 4 Min. nach der Aufnahme Abb. 1. Vergr. $50\times$

dendritischer Wachstumstendenz, wobei eine Betonung der Nebenachsenrichtungen auffällt. Eine dem „Sektorentyp“ von NAKAYA (1954) sehr ähnliche Wachstumsform zeigt die Abb. 4.

Das Orientierungsgesetz kann morphologisch leicht aus der Aufnahme der Abb. 5 entnommen werden. Es ist:

$$(0001)_{\text{Eis}} \parallel (0001)_{\text{PbJ}_2}, \quad a_{\text{Eis}} \parallel a_{\text{PbJ}_2}.$$

Abb. 5 zeigt noch eine andere interessante Erscheinung. Es ist auffallend, daß einige auf dem PbJ_2 -Träger induzierte Eiskristalle über den Rand des Trägers hinauswachsen. Während sie aber auf dem Träger noch gut entwickelte Tafeln bilden, wachsen sie auf der Glasunterlage mit intensiverer Skelettbildung weiter (vgl. Abb. 6). Die Eiskristallisate, die sich auf der Glasunterlage selbst bilden, zeigen ausgesprochenes dendritisches Wachstum.

Abb. 6 gibt ein weiteres Phänomen wieder, das bei fast 80%, der beobachteten Orientierungen festzustellen war. Insbesondere der rechts gelegene Kristallträger läßt eine sehr intensive Besetzung des *Randes*

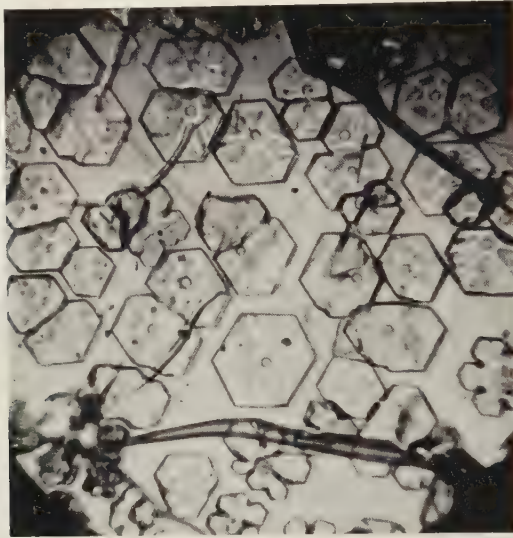


Abb. 3. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von PbJ_2 . Vergr. $150\times$

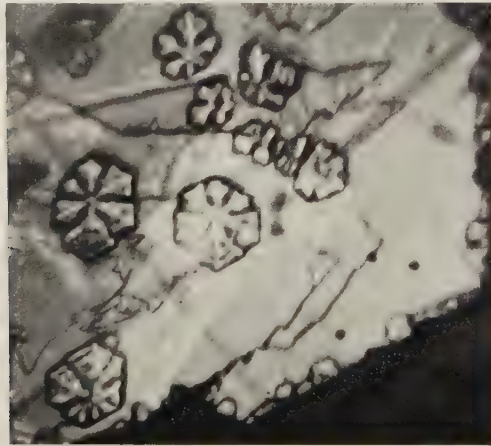


Abb. 4. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von PbJ_2 mit starker dendritischer Tendenz der Gastkriställchen („Sektorentyp“). Vergr. $270\times$

mit Gastkristallen erkennen, während die Umgebung auf der Glasunterlage fast völlig von Eiskristallisationen freigeblieben ist. Nicht aber nur der Trägerrand erweist sich durch eine hohe Keimbildungszahl

ausgezeichnet, sondern auch die Stufen von Wachstumsspiralen und anderen Mikroschichten erscheinen als bevorzugte Keimbildungsstellen. Es sind dies Beobachtungen, wie sie schon vielfach an anderen

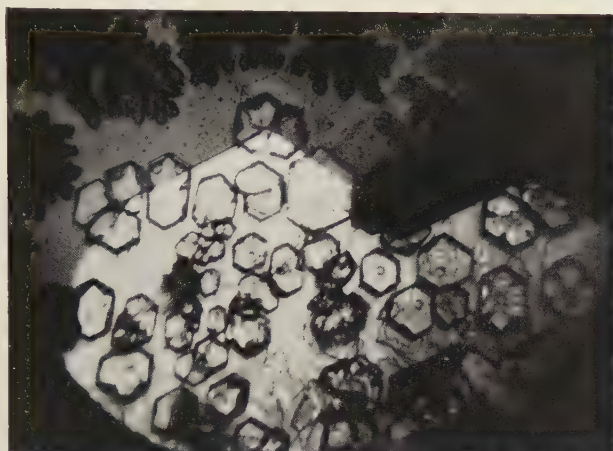


Abb. 5. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von PbJ_2 (Orientierung!).
Vergr. 120 \times

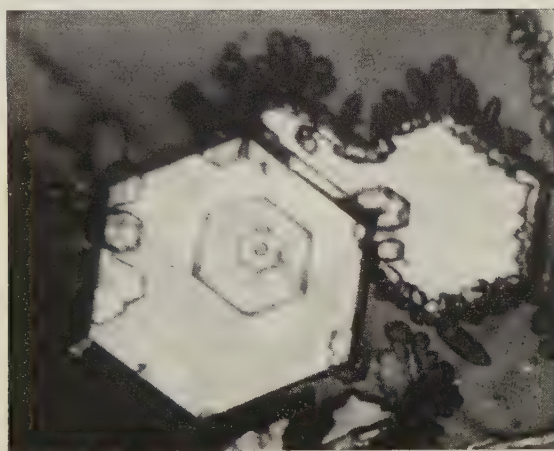


Abb. 6. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von PbJ_2 mit Randbesetzung.
Vergr. 250 \times

Partnern gemacht werden konnten, und deren Deutung von SEIFERT (1953) gegeben wurde („Kanteninduktion“). Häufig konnte beobachtet werden, daß die Eiskristallisation zuerst an den Rändern der Trägerkristalle einsetzt, während erst nach Beginn der Kristallabscheidung auf der Glasunterlage die Eiskristalle auf der Trägerebene (0001)

entstehen. Ein besonders typisches Beispiel hierfür stellt Abb. 7 dar. Bei diesem Versuch entstanden ebenfalls die Eiskristalle zunächst am Trägerrand. Erst später wird die Trägerfläche von Eistafeln belegt.

1.23 *Cadmiumjodid*. Für die Aufwuchsversuche wurden dünne Blättchen von CdJ_2 aus der Lösung gezüchtet. Bei CdJ_2 mußte die Trägertemperatur noch stärker erniedrigt werden als bei $\beta\text{-AgJ}$ und PbJ_2 . Ist T_T nicht tief genug, so beschlagen sich die CdJ_2 -Plättchen

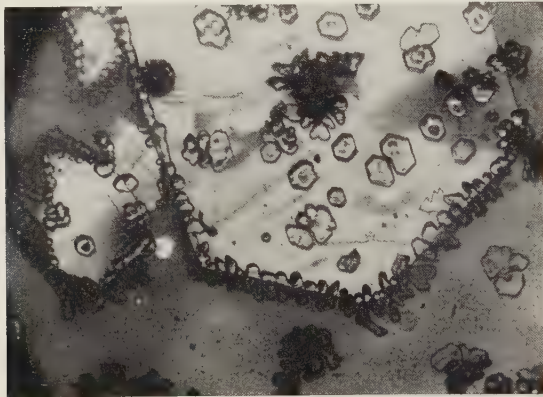


Abb. 7. Aufwachsungen von Eis (I) auf (0001) von PbJ_2 (Randwirkung!).
Vergr. 110 \times

rasch mit Wassertröpfchen, die die Trägerkristalle stark anlösen. Da also erst bei hinreichend intensiver Abkühlung Eiskristalle gebildet werden, werden bei den gegebenen physikalisch-chemischen Bedingungen der Atmosphäre hohe Übersättigungen erreicht. Dabei kommt es zu einer raschen Eiskristallisation auf den Trägern mit wenig übersichtlichen Orientierungsbildern. Zur Verhinderung einer zu starken Zufuhr von Wasserdampf und einer Kondensation von Wassertropfen wurde eine besondere Vacuumhaube auf die Glasunterlage aufgesetzt, die mittels Hahnfett luftdicht mit der Unterlage verbunden und evakuiert wurde. Nach Kühlung der Glasunterlage auf dem Kühlblock wurde der Quetschhahn 5 bis 15 Sekunden geöffnet und dann wiederum geschlossen. Nach einiger Zeit wurde die Vacuumhaube vom Glasträger rasch entfernt und unmittelbar darauf die Trägeroberfläche beobachtet. Sämtliche Orientierungsversuche von Eis (I) auf Cadmiumjodid sind mit der Vacuumhaube durchgeführt worden.

Als Bedingungen waren $T_L = -1$ bis -2°C , $F_L = 81\%$ und $T_T = -30^\circ\text{C}$ bis -35°C gegeben. Waren die Trägerkristalle nur bis auf etwa -20°C abgekühlt, trat keine Eiskristallisation ein, sondern es bildeten sich Wassertröpfchen. Einen guten Orientierungseffekt der hexagonalen Eiskristalltafeln zeigt Abb. 8, wobei die Kantenparallelität zwischen Träger und Gast gut erkennbar ist. Das Orientierungsgesetz ist also auch hier:

$$(0001)_{\text{Eis}} \parallel (0001)_{\text{CdJ}_2}, \quad a_{\text{Eis}} \parallel a_{\text{CdJ}_2}.$$

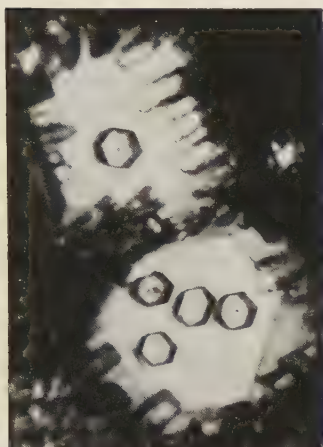


Abb. 8. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von CdJ_2 . Vergr. $200\times$



Abb. 9. Aufwachsungen von Eis(I) auf (0001) von CdJ_2 wie Abb. 8, mit „Becherkristallen“. Vergr. $200\times$

Die Glasunterlage wird von einem Kristallrasen völlig überwuchert. Bemerkenswert ist, daß neben den Eistafeln mit vorherrschendem (0001) auch prismatische Kristalle mit $\{10\bar{1}0\}$ und $\{0001\}$ beobachtet werden konnten, die vom Rande des Trägers her über dessen (0001)-Fläche wachsen. Nach einiger Zeit entwickeln sich aus den hexagonalen Eiskristalltafeln becherartige Gestalten (Abb. 9).

Wie beim PbJ_2 setzt auch bei den CdJ_2 -Plättchen die Kristallisation bevorzugt an Kanten und Mikrostufen ein. Mitunter zeigen die Eiskristalle Andeutungen einer Skelettbildung.

1.24 *Biotit*. Die Aufwachsversuche von Eis(I) auf Biotitspaltflächen lieferten keine eindeutigen Resultate. Im allgemeinen wird eine frische Spaltfläche wenige Augenblicke nach dem Auflegen auf den Kühlblock mit einem Wasserfilm überzogen, der sehr schnell zu einer gleichmäßig dünnen Eisschicht erstarrt. Lediglich in einzelnen

begrenzten Bereichen der Trägerfläche bilden sich Eiskristalle meist in Form von Dendriten oder dendritenartigen Gebilden. Abb. 10 vermittelt einen Eindruck solcher Kristallisate bei Versuchsbedingungen mit $T_L = -1,5^\circ\text{C}$ bis $-0,5^\circ\text{C}$, $F_L = 81\%$ und $T_T < -30^\circ\text{C}$. Nur zum Teil zeigen die strahlig ausgewachsenen und dendritisch verzweigten Eiskristalle eindeutige Kantenparallelität und damit gleiche Orientierung.

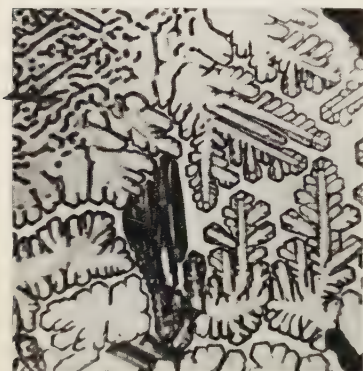


Abb. 10. Eiskristallisate auf (001) Biotit. Vergr. $120\times$

Ein gutes Beispiel zeigt ferner Abb. 11. In Art einer zweidimensionalen „Druse“ ist ein abgegrenzter Trägerbereich von Kristallisaten zunächst frei geblieben, in den später einzelne Eiskristalle in völliger Parallelorientierung hineingewachsen sind. Eine Festlegung der beobachteten Orientierung relativ zum Biotitgitter war nicht möglich, da die entscheidenden Kristallisationen stets an irgendwelchen zufälligen Stellen erfolgten.

Auf „alten“ Biotitspaltflächen (einige Stunden alt) wurden zwar z. T. gut entwickelte tafelige und prismatische Eiskristalle gewonnen, jedoch ohne erkennbaren Orientierungseffekt.

1.25 *Gips und Graphit*. Unter den allgemein in dieser Untersuchung angewandten Bedingungen bilden sich auf (010)-Spaltflächen von Gips

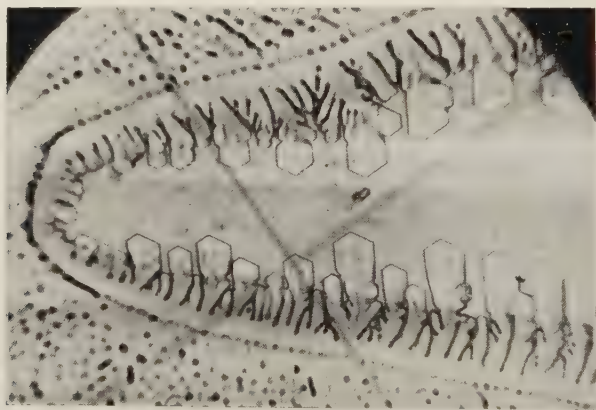


Abb. 11. Eisfilm, Dendriten und parallel orientierte Plättchen auf (001) von Biotit. Vergr. $150\times$

keine idiomorphen Plättchen oder Prismen, sondern ausschließlich dendritische Formen. Die Mikrostrukturen der Spaltflächen erweisen sich auch hier als Stellen bevorzugter Keimbildung. Eine Orientierung der Dendriten untereinander konnte nicht festgestellt werden.

Kristallisationsversuche auf (0001) von Hochfengraphit lieferten Plättchen und Prismen von Eis nebeneinander. In keinem Falle war ein orientiertes Aufwachsen festzustellen.

2. Theoretischer Teil

2.1 Gittergeometrische Beziehungen

Tab.1 bringt eine Zusammenstellung der metrischen Relationen zwischen Eis(I) und den verwendeten Trägerkristallen (mit Ausnahme von Gips).

Tabelle 1

Kristallart	Strukturtyp	Parameter $a_0(\text{\AA})$ $c_0(\text{\AA})$		Δa_0	Δc_0	$\frac{\Delta a_0 \cdot 100}{a_0 \text{ Eis}}$	$\frac{\Delta c_0 \cdot 100}{c_0 \text{ Eis}}$
Eis(I)	„Tridymit“	4,47	7,33	0	0		
Jodargyrit	Wurtzit	4,59	7,50	+0,12	+0,17	+2,7	+2,3
Bleijodid	Brucit	4,54	6,90	+0,07	-0,43	+1,6	-5,9
Cadmium- jodid	Brucit	4,24	6,84	-0,23	-0,49	-5,1	-6,7
Biotit	Biotit	5,31 ¹	20,36	+0,84	—	+18,8	—
Graphit	Graphit	4,26 ²	6,88	-0,21	-0,45	-4,7	-6,1

¹ In (001) von Biotit kann eine pseudohexagonale Masche mit $a'_0 \approx 5,3 \text{ \AA}$ der Betrachtung zugrunde gelegt werden.

² a_0 (Graphit) = $2,46 \text{ \AA}$; es ist hier 3mal C—C-Abstand = $3 \cdot 1,42 \text{ \AA} = 4,26 \text{ \AA}$ eingesetzt. Für $2a_0 = 4,92 \text{ \AA}$ ist $\Delta a_0/a_0 \cdot 100 = 10,3\%$.

Vergleichen wir mit den Daten der Tab.1 die experimentellen Gesamtergebnisse, so findet sich eine weitgehende Parallele zwischen Orientierungsqualität und metrischer Beziehung. Bei den „guten“ Aufwachsungen folgt die maximale Trägertemperatur, die noch zu orientierten Aufwachsungen führt, vollkommen den relativen Parameterdifferenzen: $\beta\text{-AgJ}$, T_T (max.) = -5°C ; PbJ_2 , T_T (max.) = -15°C ; CdJ_2 , T_T (max.) < -30°C . Bemerkenswert ist, daß man bei dieser metrischen Betrachtung Δc_0 einschließen muß, um die Unterschiede zwischen Jodargyrit und Bleijodid erfassen zu können. Hier macht sich also bereits die dritte Dimension bemerkbar. Das heißt, zur Deutung der feineren Unterschiede im Verhalten der Trägerkristalle genügt nicht mehr allein eine zweidimensionale Struktur-analogie. Wir werden weiter unten nochmals auf diese Frage zurückkommen.

Beim Biotit sind die Differenzen bereits zu groß (19%), als daß unter den gegebenen Bedingungen gute Aufwachsungen zu erwarten wären. Möglicherweise ergeben sich für Biotit mehrere Orientierungen, die sich energetisch nicht wesentlich unterscheiden. Die Beobachtungen am Graphit könnten im ersten Augenblick vielleicht überraschen, da die metrischen Beziehungen gar nicht so ungünstig sind. Man muß aber bedenken, daß die kürzeste C—C-Bindung in der (0001)-Netzebene des Graphitgitters keine Translation darstellt. Die Auswirkung dieses Umstandes auf die Qualität der Epitaxie von Eis(I) scheint weniger eine gittergeometrische als dynamische Frage zu sein. Nicht verwunderlich dagegen ist das negative Ergebnis der Aufwachsversuche auf (010) von Gips. Die Gitterkonstanten $a_0 = 5,68 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,29 \text{ \AA}$ liefern keinen Anhaltspunkt für diskutabile metrische Relationen.

2.2 Die kinetische Theorie der Epitaxie

Es besteht heute kein Zweifel mehr darüber, daß die gittergeometrische Betrachtungsweise — insbesondere soweit sie sich auf zweidimensionale Analogien beschränkt — nicht ausreicht, um die beobachteten Orientierungseffekte vollständig und widerspruchsfrei zu deuten. Eine entscheidende Weiterführung und Vertiefung der Theorie der Epitaxie brachte neuerdings die kinetische Behandlung der Aufwuchsprozesse durch BLIZNAKOW (1956). Da die Arbeiten BLIZNAKOWS noch recht wenig bekannt geworden sind, sei hier etwas ausführlicher auf seine Theorie der Epitaxie eingegangen, wobei gleichzeitig einige Weiterentwicklungen und Konsequenzen behandelt werden sollen.

Nach BLIZNAKOW ist die orientierte Abscheidung einer Kristallart auf einer Trägerunterlage nur über die Bildung zweidimensionaler Keime möglich, während die Bildung dreidimensionaler Keime ohne Orientierungswirkung der Unterlage vor sich geht. Im allgemeinen werden die Gitterparameter der verwachsenden Oberflächen von Gast und Träger mehr oder weniger voneinander abweichen, so daß der zweidimensionale Keim der aufwachsenden Kristallart deformiert wird. Bei der Berechnung der Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keimes (A_2^D) muß daher seine Deformationsenergie (E_D) berücksichtigt werden. Die Bedingung für die Orientierung ist dann:

$$A_2^D = A_2 + E_D \leq A_3.$$

Hierin ist A_2 die Bildungsarbeit des nicht-deformierten zweidimensionalen Keimes und A_3 die Bildungsarbeit des dreidimensionalen Keims. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, d. h. ist die dreidimensionale

Keimbildungsarbeit geringer als die zweidimensionale Keimbildungsarbeit A_2^D , dann erfolgt die Kristallisation auf der Unterlage ohne Orientierung.

Zur Vereinfachung der Rechnung legen wir unserer Betrachtung wiederum das einfach-kubische Gitter (STRANSKI-Modell) zugrunde. Die Bildungsarbeit des dreidimensionalen Keimes ergibt sich bekanntlich [vgl. z. B. VOLMER (1939), S. 90] zu

$$A_3 = \frac{1}{3} \sum O_i \cdot \sigma_i = 2(a \cdot n_3)^2 \cdot \sigma = n_3^2 \cdot \psi.$$

Es bedeuten: O_i die Inhalte der Flächen des Gleichgewichtskörpers, σ_i deren spezifische freie Oberflächenenergien, a der kürzeste Abstand zweier Gitterbausteine im STRANSKI-Modell, σ die spezifische freie Oberflächenenergie der Würfelfläche, n_3 die Anzahl der Gitterbausteine längs der Würfelkante und ψ die Abtrennungsarbeit zweier unmittelbar benachbarter Gitterbausteine. Es soll dabei wie auch im folgenden lediglich die Wirkung nächster Gitterbausteine berücksichtigt werden.

Die Energie der elastischen Deformation des zweidimensionalen Keimes wird durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$E_D = (c_{11} + c_{12}) \Delta a^2 \cdot a \cdot n_2^2.$$

Dabei sind c_{11} und c_{12} die Elastizitätsmoduln, Δa die Differenz zwischen den Baustein-Abständen im deformierten und undeformierten einfach kubischen Gitter und n_2 die Anzahl der Bausteine längs der Kante des quadratischen Keims. [Zum Ansatz der elastischen Energie s. z. B. bei KITTEL (1953), Formel (3.22), S. 49.]

Mit der Annahme BLIZNAKOWS, daß $A_2 \ll A_3$ gilt, ist die Grenzbedingung für das Auftreten einer orientierten Aufwachsung näherungsweise durch die Beziehung gegeben:

$$E_D \leq A_3$$

oder

$$(c_{11} + c_{12}) \Delta a^2 \cdot a \cdot n_2^2 \leq 2a^2 n_3^2 \sigma.$$

Für die maximal zulässige Abweichung in den Parametern der entsprechenden Netzebenen von Gastkristall und Unterlage gilt dann:

$$\Delta a_{\max} = \left(\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{n_3}{n_2}.$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung von THOMSON in der von STRANSKI und KAISCHEW [vgl. z. B. STRANSKI (1949) S. 17] abgeleiteten Form:

$$kTS = \varphi_{1/2} - \bar{\varphi}$$

erhält man für

$$n_3 = 2\psi/kTS \quad \text{und}$$

$$n_2 = \frac{\psi}{\psi_g - \psi - \varepsilon + kTS}.$$

Hierin ist S die Übersättigung, $\varphi_{1/2}$ die Abtrennungsarbeit von der Halbkristallage, $\bar{\varphi}$ die mittlere Abtrennungsarbeit, ψ_g die Abtrennungsarbeit einer Gastpartikel von der Unterlage und ε die Deformationsenergie pro Gastbaustein. Damit ergibt sich

$$\Delta a_{\max} = 2 \left(\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{\psi_g - \psi - \varepsilon}{kTS} \right].$$

Berücksichtigen wir hierbei noch die Beziehung $\sigma = \psi/2a^2$ [vgl. z. B. VOLMER (1939), S. 95], so ergibt sich aus dem Ausdruck von BLIZNAKOW:

$$\Delta a_{\max} = 2 \left(\frac{\psi}{a(c_{11} + c_{12})} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{\psi_g - \psi - \varepsilon}{kTS} \right].$$

Diese Beziehung besagt folgendes: Nur wenn die gegebene Differenz der Parameter in den verwachsenden Netzebenen (Δa) kleiner ist als Δa_{\max} ($\Delta a < \Delta a_{\max}$), sind orientierte Aufwachsungen zu erwarten. Unter der Voraussetzung $(\psi_g - \psi - \varepsilon) < 0$ folgt, daß bei Erhöhung der Temperatur und $S = \text{const.}$ bzw. bei Erhöhung von S und $T = \text{const.}$ die Größe Δa_{\max} ansteigt. Das bedeutet, daß durch Erhöhung von T bzw. S kritische Werte für Temperatur bzw. Übersättigung erreicht werden können, bei denen ein Orientierungseffekt möglich wird. Die Bedingung hierfür ist stets $\Delta a_{\max} \geq \Delta a$.

Wichtig für unsere Diskussion der experimentellen Resultate bei der Epitaxie von Eis(I) ist der Umstand, daß in den Ausdruck für Δa_{\max} die Abtrennungsarbeit eines Gastbausteins von der Träger-ebene ψ_g eingeht. Je größer dieser Energiebetrag ist, um so größer wird Δa_{\max} , d. h. um so leichter kommt es zu einer Orientierung.

Einfacher ergibt sich dieser Zusammenhang unmittelbar aus der Bildungsarbeit zweidimensionaler Keime auf der Unterlage (A_2^D). Es ist:

$$A_2^D = A_2 + E_D = n_2^0 \cdot \psi + (c_{11} + c_{12}) \cdot \Delta a^2 \cdot a \cdot n_2^2,$$

wobei n_2^0 die Anzahl der Bausteine am Rande des undeformierten zweidimensionalen Keims bedeutet. Wegen $n_2^0 = \psi/kTS$, wird schließlich

$$A_2^D = \frac{\psi^2}{kTS} \left\{ 1 + (c_{11} + c_{12}) \Delta a^2 a \frac{kTS}{(\psi_g - \psi - \varepsilon + kTS)^2} \right\}.$$

Man erkennt, daß die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keimes auf einem Trägerkristall um so kleiner wird, je größer ψ_g ist. Unter Verallgemeinerung des STRANSKI-Modells auf eine beliebige Gast- und Trägerkristallart können wir sagen, daß die Bildungsarbeit des orientierten Keims um so geringer ist und damit die Möglichkeit einer gesetzmäßigen Aufwachsung um so eher gegeben sein wird, je größer die Adsorptionsenergie der Gastphase auf der Trägerebene ist. Wir gelangen zu der bemerkenswerten Schlußfolgerung, daß die Bildungsarbeit zweidimensionaler Keime durch eine Unterlage in analoger Weise beeinflußt wird wie durch Adsorption [vgl. KNACKE und STRANSKI (1956)].

Damit bieten sich die Möglichkeiten an, die Ergebnisse aus dem STRANSKI-Modell durch Anwendung des PBC-Verfahrens zu verallgemeinern, wie dies für die Adsorptionsvorgänge bereits geschehen ist [KLEBER (1957b), KLEBER (1957c)]. Auch im Falle der Wirksamkeit der Unterlage werden wir zur Beurteilung der Intensität des Adsorptionseffektes Zahl und Stärke der s -Vektoren, bezogen auf die Trägerebene, heranziehen können. [s -Vektoren = PBC-Vektoren, die nicht parallel zu der betreffenden Ebene liegen, vgl. KLEBER (1957a).]

Es soll hier im einzelnen nicht auf die Bestimmung der PBC-Vektoren für die Strukturen der verwendeten Trägerkristalle eingegangen werden. Ohne weiteres ist vielmehr zu erkennen, daß beim β -AgJ (Wurtzit-Typus) noch recht intensive PBC-Vektoren parallel der c -Achse liegen, die also für die (0001)-Fläche s -Vektoren darstellen. Für PbJ_2 und CdJ_2 ist das sicher nicht der Fall. Demnach besitzt die (0001)-Fläche von Jodargyrit eine wesentlich höhere Adsorptionsenergie für eine Wassermolekel als die (0001)-Fläche von PbJ_2 oder CdJ_2 .

2.3 Dynamische Betrachtungen

Auch MONIER (1954) hat darauf hingewiesen, daß ein Vergleich der Parameter der Kontaktebenen von Gast und Träger nicht immer genügt, um die Alternative für eine orientierte Aufwachsung zu lösen. MONIER führt den Begriff des „recouvrement des liaisons“ ein. Danach entsprechen in der Kontaktschicht wichtige Bindungen des Trägerkristalls nach Länge und Lage solchen des Gastkristalls. Ein gutes Beispiel für diese Vorstellung liefert uns die Epitaxie von Eis(I) auf β -AgJ. Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten H_2O -Molekeln im Eis(I)-Gitter beträgt 2,76 Å, der Abstand Ag—J im β -AgJ ist 2,80 Å ($\Delta = 1,4\%$). Außerdem bauen im Eis(I) die Wassermolekel

analoge gewinkelte Sechseringe auf wie die Ag- und J-Atome im Jodargyrit-Gitter. Es handelt sich in solchen Fällen also nicht mehr um einfache ROYER-Verwachsungen, sondern um „Komplex-Verwachsungen“ im Sinne von NEUHAUS (1950/51).

Man kann mit Hilfe der Vorstellung des „recouvrement des liaisons“ auch den vorläufigen Fehlschlag der Versuche mit Graphit gut verstehen. Zwar „paßt“ rein geometrisch die Länge von drei C—C-Bindungen ($= 4,26 \text{ \AA}$) recht gut zu $a_0 = 4,47 \text{ \AA}$ von Eis(I). Es existiert aber in (0001) des Graphitgitters keine ununterbrochene Kette von C—C-Bindungen, so daß hier kein (nicht einmal ein eindimensionales) „recouvrement des liaisons“ zustande kommen kann.

2.4 Zur Morphologie der aufgewachsenen Eiskristalle

Bei den Aufwuchsversuchen von Eis(I) auf verschiedenen Trägerkristallen sind im allgemeinen gut entwickelte Einkristalle von Eis entweder als Plättchen bzw. Tafeln oder als kurze Prismen stets mit $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ entstanden. Häufig zeigen diese eine mehr oder weniger deutliche Tendenz zur Skelett- oder Dendritenbildung („Schneeskelette“, „Becherkristalle“). Stets aber sind die nahezu syn-genetischen Eisrasen auf der Glasunterlage ausgesprochen dendritisch entwickelt. Offenbar verhindert oder vermindert der Aufwuchsvorgang die Neigung zur Dendritenbildung.

Wir können annehmen, daß für die Entstehung von Dendriten eine bestimmte kritische Bildungsarbeit für den gewöhnlichen (undefor-mierten) zweidimensionalen Keim unterschritten und entsprechend eine kritische Übersättigung erreicht werden muß.

Wegen

$$A_2^D/A_2 = 1 + (c_{11} + c_{12}) \Delta a^2 a \frac{k T S}{(\psi_g - \psi - \varepsilon + k T S)^2} > 1$$

ist stets

$$A_2^D > A_2.$$

Für den orientiert aufwachsenden zweidimensionalen Keim wird also die für das Skelettwachstum kritische Bildungsarbeit stets erst bei einer höheren Übersättigung erreicht als für die Kristallisation auf einer strukturlosen Unterlage.

Hinzu kommt noch, daß beim Aufwuchsvorgang die auf der Trägerebene begünstigte Oberflächendiffusion der Gastpartikeln der Dendritenbildung entgegenwirkt. Die Bedeutung der Oberflächendiffusion für die Skelettentwicklung wurde bereits früher von KLEBER (1943) ausführlicher erörtert.

2.5 Beziehungen zwischen Epitaxie und Kernwirkung

Die Ergebnisse, die MASON und HALLETT (1957) bezüglich der Kernwirksamkeit verschiedener anorganischer Kristallarten gewonnen haben, bestätigen durchaus den vermuteten Zusammenhang mit der Epitaxie. Insbesondere folgen die Kerneigenschaften von β -AgJ und PbJ_2 vollkommen dem in der vorliegenden Untersuchung festgestellten Orientierungsverhalten von Eis(I) auf diesen Trägern. Nicht ganz zu klären ist die relativ gute Kernwirksamkeit von CuS, für das der Parametervergleich mit Eis(I) kaum zu günstigen Ergebnissen führt. Immerhin bietet der Strukturvorschlag von OFTEDAL (1932) gewisse Anhaltspunkte für eine Deutung im Sinne MONIERS (1954). Auch im CuS-Gitter liegen gewinkelte Sechseringe vor, wobei der Abstand Cu—S 2,35 Å beträgt und sich hieraus für die relative Abstandsdifferenz zu O—O von Eis (I) der Wert von 15% ergibt. Ähnlich wie beim β -AgJ finden sich auch in der Struktur des Kupfersulfids noch relativ starke s -Vektoren in bezug auf (0001), die eine hinreichend hohe Adsorptionsenergie für H_2O -Molekel durchaus begründen würden.

Aufwuchsungsversuche auf CuS werden noch in Weiterführung dieser Untersuchungen vorgenommen.

Anmerkung bei der Korrektur: Erst jetzt werden uns Arbeiten bekannt, die von J. JAFFRAY und R. MONTMORY [C. R. (Paris) **243** (1956) 126, 891] durchgeführt wurden und die Epitaxie von Eis(I) auf PbJ_2 und Muskovit betreffen. Unsere Versuche mit PbJ_2 bestätigen die Ergebnisse von JAFFRAY und MONTMORY, jene mit Biotit bedeuten eine willkommene Ergänzung. Für Muskovit liegen die Parameterverhältnisse günstiger als für Biotit. Die relativen Parameterdifferenzen betragen bei Muskovit für das Aufwachsengesetz $a_0 \text{ Eis} : a_0 \text{ Glimmer}$ 13%, für die Aufwachsung $a_0 \text{ Eis} : b_0 \text{ Glimmer}$ 0%. Für Biotit lauten die entsprechenden Zahlen 19% bzw. 3,2%. Es ist bemerkenswert, daß die Orientierung $b_0 \text{ Glimmer}$ trotz der günstigeren metrischen Beziehungen seltener zu beobachten ist als die andere Orientierung.

Literatur

- G. BLIZNAKOW (1956). Zur Theorie der orientierten Kristallisation. *Annuaire de l'Univ. Sofia Fac. Sci. Phys. Math. Livre 2, Chimie* **49**, 65—71.
- E. M. FOURNIER D'ALBE (1949). Some experiments of the condensation of water vapour at temperatures below 0° Celsius. *Quart. J. Roy. Meteorolog. Soc.* **75**, 1.
- K. ISONO (1955). Über Eiskristallkerne und andere in Schneekristallen vorgefundene Substanzen. *J. Meteorolog. Soc. Japan.* **12**, 456—462.
- CHARLES KITTEL (1953). *Introduction to Solid State Physics*. New York and London.

- W. KLEBER (1943). Bemerkungen zum Problem der Bildung von Kristallskeletten. N. Jahrb. Mineral. Mh. A 106—127.
- (1957a). Über flächenspezifische Adsorption und Solvation. Z. physik. Chem. Neue Folge **206**, 327—338.
- (1957b). Zur Adsorptionstheorie der Exomorphose. Z. Kristallogr. **109**, 115—128.
- (1957c). Über Adsorption und Epitaxie. Fortschr. Min. (im Druck).
- und J. WEIS (1957). Epitaxie von Eis(I) auf anorganischen Trägerkristallen. Naturwissenschaften **44**, 231.
- O. KNACKE und I. N. STRANSKI (1956). Kristalltracht und Adsorption. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 816—822.
- B. J. MASON (1950). The nature of ice-forming nuclei in the atmosphere. Quart. J. Roy. Meteorolog. Soc. **76**, 59—74.
- and J. HALLET (1957). Ice-forming nuclei. Nature [London] **179**, 357—359.
- J.-C. MONIER (1954). Recherches expérimentales sur les épitaxies obtenues par sublimation. Thèses Fac. Sci. Univ. Paris. 1173—1228.
- U. NAKAYA (1954). Snow crystals — natural and artificial. Cambridge.
- A. NEUHAUS (1950/51). Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie) (Partiell-isomorphe Systeme XII). Fortschr. Min. **29/30**, 136—296.
- I. OFTEDAL (1932). Die Kristallstruktur des Covellins (CuS). Z. Kristallogr. **83**, 9—25.
- H. SEIFERT (1953). Epitaxy. Aus GOMER and SMITH: Structure and properties of solid surfaces, 318—383.
- I. N. STRANSKI (1949). Forms of equilibrium of crystals. Disc. Faraday Soc. **5**, 13—21.
- MAX VOLMER (1939). Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig.
- J. WEIS (1957). Über Epitaxie von Eis(I) auf anorganischen Trägerkristallen. Fortschr. Min. (im Druck).

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum
der Humboldt-Universität, Berlin

Ausbau der DEBYE-SCHERRER-Methode für die Messung absoluter Intensitäten

Von H. DACHS

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. Oktober 1957)

Abstract

Before they reach the sample, the X-rays go through a foil which emits fluorescence radiation. A screen permits the fluorescence radiation to reach only a small part of the film, while on the rest of the film a DEBYE SCHERRER diagram is produced. The blackening by the fluorescence radiation is proportional to the quantity of radiation which hits the sample.

Auszug

Die Röntgenstrahlen durchsetzen, bevor sie auf das Präparat treffen, eine Folie, die sie zur Röntgenfluoreszenz anregen. Eine Abschirmung sorgt dafür, daß die Fluoreszenzstrahlung nur einen kleinen Teil des Films trifft, während auf dem größten Teil eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme hergestellt wird. Die Schwärzung durch Fluoreszenzstrahlung ist proportional der Strahlungsmenge, die auf das Präparat trifft.

G. MENZER beschrieb eine Anordnung zur photographischen Bestimmung der relativen Intensitäten von DEBYE-SCHERRER-Ringen¹. Dabei wird in einer üblichen DEBYE-SCHERRER-Kammer an Stelle eines Pulverstäbchens ein aus Pulver gepreßtes Plättchen verwendet; dieses wird bei der Aufnahme um seine Normale, die senkrecht auf der Kammerachse steht, gedreht. Der Durchmesser des Plättchens ist so groß, daß es den ganzen Primärstrahl auffängt. Es war Ziel dieser Arbeit, die Methode so zu ergänzen, daß mit ihr auch die absoluten Intensitäten in einfacher Weise bestimmt werden können.

Beschreibung der Methode

In einer Pulverkammer, wie oben beschrieben, wird der Abstand Blende—Präparat etwas größer gewählt und zwischen beide eine Folie eingesetzt, die durch die primäre Röntgenstrahlung zur Röntgen-

¹ G. MENZER, DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an Pulverplättchen. Z. Naturforsch. **22** (1947) 335–343.

fluoreszenz angeregt wird (Abb. 1). Eine geeignete Abschirmung sorgt dafür, daß diese Strahlung nur durch ein schmales Fenster zu dem wie üblich eingelegten Film gelangen kann. Stellt man mit einer solchen Anordnung eine Röntgenaufnahme her, so liefert die Fluoreszenz-

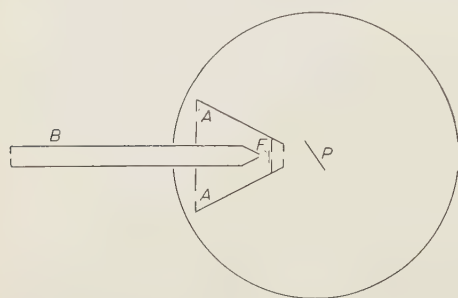


Abb. 1.

Schnitt durch eine DEBYE-SCHERRER-Kammer für die Messung absoluter Intensitäten, schematisiert. *B* Blende, *P* Präparat, *F* Fluoreszenzfolie, *A* Al-Folie

strahlung, die von der Folie ausgeht, eine schmale Marke, während auf dem größten Teil des Films eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme durch Beugung des Primärstrahls am Präparat hergestellt wird (Abb. 2).

Die Abschirmung muß so gewählt werden,

daß 1. alle Röntgenstrahlen, die die Folie durchsetzen, auch (natürlich in der Intensität etwas geschwächt) auf das Präparat treffen;

daß 2. Fluoreszenzstrahlung von allen vom Primärstrahl getroffenen Punkten der Folie zum freigegebenen Feld auf dem Film kommen kann;

daß 3. in dem, durch das Fenster freigegebenen Bereich, nicht auch ein DEBYE-SCHERRER-Ring der Foliensubstanz liegt und auch keine am Präparat gebeugte Strahlung dorthin kommen kann.

Die Schwärzung durch Fluoreszenzstrahlung an dieser Stelle ist dann ein Maß, für die gesamte Strahlungsmenge, die die Folie durchsetzt und somit auch für die, welche auf das Präparat fällt. Ist die Folie an allen Stellen gleich dick, so spielt ungleichmäßige Ausleuchtung der Blende keine Rolle. Es darf auch die Blende durch eine andere ersetzt werden, wenn nur die Bedingungen 1 bis 3 gewahrt bleiben.



Abb. 2. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme von MgO mit Schwärzungsskalen und Absolutmarken

Auf demselben Film wird noch eine Schwärzungsskala aufgenommen. Zu diesem Zweck wird ein Teil des Films bei der Aufnahme vor Strahlung geschützt und dann über einen rotierenden Sektor hin direkt bestrahlt. Zwölf verschieden große Ausblendungen im Sektor sorgen dafür, daß verschiedene Stellen verschieden lang der Strahlung ausgesetzt sind; und, da die Ausblendungen 30° , 60° , ... betragen, verhalten sich die Belichtungszeiten wie 1:2: ... 12.

Zur Bestimmung der relativen Intensitäten I_{hkl} wird die Aufnahme photometriert und die einzelnen Zacken der Photometerkurve unter Berücksichtigung der Schwärzungsskala ausgemessen. Die Zacken werden durch Gerade in Höhe der einzelnen Stufen der Schwärzungsskala in Teile zerlegt, die Fläche der einzelnen Teile in mm^2 ausgemessen und dann durch deren Höhe dividiert. Schließlich werden die Beiträge aller Teile eines Zackens summiert.

Die Absolutmarke, d. h. die durch die Fluoreszenzstrahlung erzeugte Schwärzung, liefert beim Photometrieren ein Plateau, dessen Höhe H in Schwärzungsskaleneinheiten leicht bestimmt werden kann. Da der Film nicht konzentrisch um die Fluoreszenzfolie liegt, zeigt das Plateau eine leichte Neigung. Man nimmt die Höhe des Mittelpunkts.

Arbeitet man mit Plättchen von nahezu unendlicher Absorptionsdicke so gilt¹:

$$\frac{I_{hkl}}{H} = C \cdot T \cdot N \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \cos \frac{\vartheta}{2}} \cdot \frac{1}{V^2 \mu} \cdot \frac{-\cos(\psi + \vartheta)}{\cos \psi - \cos(\psi + \vartheta)} |S|^2$$

T = Temperaturfaktor, N = Flächenhäufigkeitsfaktor, ϑ = Winkel zwischen Primärstrahl und abgebeugtem Strahl, ψ = Winkel zwischen Primärstrahl und Plättchennormale, V = Volumen der Elementarzelle (in dieser Arbeit in \AA^3 gemessen), μ = Absorptionskoeffizient, $|S|^2$ = Strukturfaktor.

Die Größe C ist eine Apparatenkonstante, die für alle Aufnahmen die gleiche ist, solange die mechanische Anordnung der Aufnahmeapparatur, die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und das Übersetzungsverhältnis des Photometers bei der Messung der relativen Intensitäten gleich bleiben. Die Konstante C kann man experimentell bestimmen, wenn man von einem Stoff mit bekannter Struktur eine Aufnahme mit Absolutmarke herstellt.

Technische Ausführung

Die verwendete Plättchenkammer stimmt mit einer späteren, im Antriebsmechanismus verbesserten Ausführung der von G. MENZER beschriebenen Kammer überein¹. Es wurde aber

1. der Kammerradius doppelt so groß gewählt, desgleichen auch alle Maße der Blende. Es bleibt dann, bei Röntgenröhren mit genügend

großem Brennfleck, die Belichtungszeit die gleiche, aber die DEBYE-SCHERRER-Ringe werden doppelt so breit und schwächer gekrümmt, so daß die Filme mit einem Photometerspalt von der vierfachen Fläche photometriert werden können, wodurch der statistische Körnungsfehler zurückgeht.

2. das Präparat so gehalten, daß es aus dem Strahl zurückgezogen werden kann, so daß es möglich wird, die Kammer auch bei Präparaten,

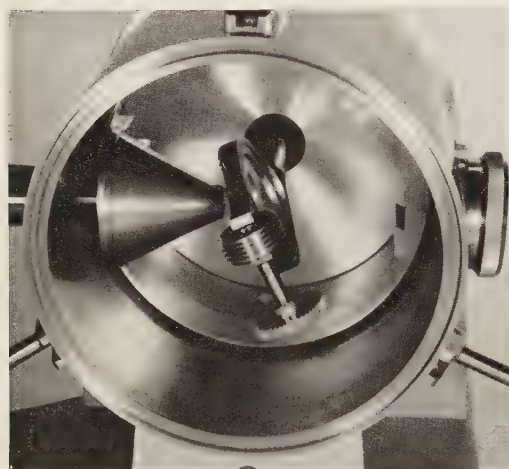


Abb. 3. DEBYE-SCHERRER-Kammer mit Zusatzeinrichtung für die Messung absoluter Intensitäten

die den Primärstrahl praktisch vollständig absorbieren, bequem vor der Röhre zu justieren.

Als Zusatzeinrichtung für die Absolutmessung kann mit einer Schwalbenschwanzführung ein Kegelmantel aus Metall, der die Blende coaxial umgibt, in die Kammer eingesetzt werden (Abb. 1 und 3). Im Inneren des Kegels ist eine 0,025 mm dicke Al-Folie aufgespannt, auf der eine etwa 0,004 mm dicke Cr-Schicht elektrolytisch auf-

gebracht wurde. Diese Folie, die senkrecht zum Primärstrahl steht, dient als Fluoreszenzfolie. Das spitze, dem Präparat zugekehrte Ende des Kegels wird durch einen Spalt abgeschlossen, der dafür sorgt, daß zwar die ganze Primärstrahlung, aber möglichst wenig Fluoreszenzstrahlung zum Präparat gelangen kann. Das stumpfe Ende wird durch eine Platte geschlossen, die symmetrisch zu der Bohrung, durch die die Blende gesteckt wird, zwei Fenster aufweist. Durch diese kann die Fluoreszenzstrahlung auf den Film gelangen. Diese Fenster können mit Al-Folien bedeckt werden, deren Dicke man so wählt, daß die Schwärzung der Absolutmarke bei normaler Belichtungszeit in den Bereich zu liegen kommt, in dem die genaueste Messung möglich ist. Die Blende selbst ist vorne abgeschrägt, damit sie nicht die Fenster gegen die Fluoreszenzstrahlung abschirmt. Alle Abmessungen sind so gewählt, daß die oben angeführten Bedingungen erfüllt sind.

Vor- und Nachteile der Methode

1. Die Handhabung der Methode ist äußerst einfach und sicher, sie ist unabhängig von Intensitätsschwankungen. Man bekommt alle benötigten Daten auf einen Film.

2. Die Messung der eingestrahnten Strahlungsmenge erfolgt, bevor der Strahl das Präparat durchsetzt. In die Messung geht also nicht die Absorption im Präparat mit ein. Dies ist besonders wichtig, wenn man nicht monochromatisiert, denn wie stark der Bremsstrahlanteil im Präparat absorbiert wird, läßt sich schlecht berechnen.

3. Bei der Ausmessung der Absolutmarke ist nicht ein Photometerzacken auszumessen, sondern nur die Höhe eines Plateaus zu bestimmen. Dies kann mit der größten Genauigkeit geschehen, die sich photographisch erreichen läßt.

4. Man kann mit Präparaten von „unendlicher“ Absorptionsdicke arbeiten. Es ist dann der Absorptionskoeffizient μ des untersuchten Materials die einzige Größe, die man vom Präparat wissen muß. μ läßt sich aus den Angaben der Internationalen Tabellen berechnen. Natürlich läßt sich diese Methode auch auf endlich dicke Präparate anwenden, es muß aber dann der Absorptionsfaktor nach einer komplizierteren Formel¹ berechnet und dafür erst die Größe μd gemessen werden. Dadurch wird das Ergebnis mit einem zusätzlichen Fehler behaftet.

5. Es ist nötig, die Apparatenkonstante C zu messen, deren Fehler in alle späteren Bestimmungen absoluter Intensitäten eingeht. Es läßt sich dieser Fehler aber stark herunterdrücken, wenn man C aus Messungen an verschiedenen Eichsubstanzen ermittelt, denn es werden sich dann die Fehler der für die Berechnung von C nach Gleichung S. 49 benützten μ - und f -Werte weitgehend wegmitteln.

6. Primär- und Fluoreszenzstrahlung (z. B. Cu- und Cr-Eigenstrahlung) haben verschiedene Wellenlängen. Es kann somit ein Fehler entstehen, wenn man für die Bestimmung von C einen Film anderer spektraler Empfindlichkeit verwendet als für die absolute Intensitätsmessung hinterher.

7. Arbeitet man nicht mit monochromatischer Strahlung, sondern z. B. mit Cu-Strahlung und einer Ni-Folie als β -Filter, so kann die Cr-Folie nicht nur durch die Cu-Strahlung angeregt werden, sondern auch durch die Bremsstrahlung, die kurzweilig genug dafür ist, und nicht durch die Ni-Folie absorbiert wird. Man muß also darauf achten, daß die Primärstrahlung stets die gleiche Zusammensetzung hat, d. h. daß die Röntgenröhre stets mit der gleichen Spannung betrieben wird und daß die Vorfilterung stets die gleiche ist.

Zu den letzten drei Punkten, die die Schwächen der Methode bedeuten, wurden Versuche angestellt.

Erprobung der Methode

Die Konstante C wurde mit Hilfe einer Reihe von Substanzen bestimmt. Die Streuung der für die verschiedenen Substanzen erhaltenen C -Werte gibt Aufschluß über die Genauigkeit, mit der C bestimmt werden kann, und über den Fehler, den man bei einer Bestimmung absoluter Intensitäten erwarten muß.

Von MgO (aus MgCl_2 -Schmelze erhalten), Si (gepulvertes Material für Dioden)², LiF (Merek-Präparat) und Al (von einem Block abgefeiltes Pulver) wurden Röntgenaufnahmen mit Schwärzungsskala und Absolutmarke auf Agfa-SSS-Röntgenfilm hergestellt. Es wurde durch eine Ni-Folie gefilterte Cu-Strahlung benutzt, die Röhrenbetriebsspannung war 20 kV, die Neigung der Normalen des Pulverplättchens gegen den Primärstrahl betrug in allen Fällen $\varphi = 55^\circ$. Die Aufnahmen wurden mit einem, von Prof. RENNIGER in Marburg gebauten, registrierenden Photometer ausgemessen. Die Größe des Photometerspaltes war $4 \text{ mm} \times 0,07 \text{ mm}$, das Übersetzungsverhältnis 1:4.

Die Tabelle 1 bringt die gemessenen relativen Intensitäten I_{hkl} und die Höhe der Absolutmarken H .

Die verwendeten Stoffe haben alle einfache, kubische, parameterfreie Strukturen (s. Tabelle). Ihre Strukturfaktoren wurden mit Hilfe der Atomformamplituden, ihre μ -Werte (s. Tabelle) mit Hilfe der Massenabsorptionskoeffizienten der Internationalen Tabellen berechnet. Mit diesen Werten wurden nun nach der Gleichung S. 49 für alle Reflexe die Größen $C \cdot T$ berechnet. Sie sind in der Tabelle aufgeführt. Dabei wurde für das LiF-Präparat, das ein $\mu d = 2$ hatte, die allgemeine Formel für den Absorptionsfaktor benutzt.

Die CT -Werte für die verschiedenen Stoffe wurden in je einem Diagramm gegen $h^2 + k^2 + l^2$ als unabhängige Variable aufgetragen. Lineare graphische Extrapolation für den Abszissenwert 0 liefert C . Es ergab sich für

MgO	$C = 56$	LiF	$C = 54$
Si	$C = 48$	Al	$C = 43$

Mittelwert von $C = 50$, mittlerer Fehler von $C = 5\%$.

² C. KEIL und K. KOHLERT, Chemie-Ing.-Techn. **27** (1955) 196–198, weisen auf die Eignung von Si als Vergleichssubstanz hin.

Die Neigung der Extrapolationsgeraden ist durch den Faktor T bedingt, der hier aber sicher nicht reiner Temperaturfaktor ist, sondern zugleich die Intensitätsabnahme mit steigender Ordnungszahl auf Grund anderer Gitterstörungen mit erfaßt.

Tabelle 1

MgO ³					LiF		
B_1 -Typ $\mu = 108$					B_1 -Typ $\mu = 33$		
$H = 3,53$ $H = 4,35$					$H = 5,8$		
$h^2 + k^2 + l^2$	I_{hkl}	$C \cdot T$	I_{hkl}	$C \cdot T$	$h^2 + k^2 + l^2$	I_{hkl}	$C \cdot T$
8	13,4	49,5			8	23,7	44,4
12	5,0	50,2	5,9	48,7	11	6,3	46,9
20	7,4	43,0	8,7	41,0	12	6,9	37,1
24	7,4	40,0	9,1	39,0	20	10,3	30,0
					24	11,3	27,3

Si ³					Al		
A_4 -Typ $\mu = 145$					A_1 -Typ $\mu = 131$		
$H = 7,7$ $H = 6,2$					$H = 5,6$		
$h^2 + k^2 + l^2$	I_{hkl}	$C \cdot T$	I_{hkl}	$C \cdot T$	$h^2 + k^2 + l^2$	I_{hkl}	$C \cdot T$
19	6,6	43,0	4,9	39,7	8	7,3	33,9
24	10,0	41,7	6,9	35,6	11	9,4	32,2
27	5,6	39,8	4,2	37,2	12	2,4	27,5
32	3,7	37,9	2,8	35,6	19	4,1	22,3
35	7,5	37,0	5,8	36,3	20	4,2	21,2
40	7,9	35,5	5,8	32,2	24	4,6	20,0

Um zu prüfen, ob die Filmsorte von Einfluß ist, wurde eine zweite Aufnahme von MgO auf LAUE-Film hergestellt. Die C -Werte ergaben sich dabei im Durchschnitt um 2% kleiner als bei der Aufnahme auf Agfa-SSS-Film.

Um die Abhängigkeit von der Konstanz der Röhrenspannung zu prüfen, wurde noch eine Aufnahme von MgO bei 30 kV hergestellt. Die C -Werte ergaben sich im Mittel um 7% höher als bei der Aufnahme bei 20 kV.

³ Von MgO und Si wurden je zwei Aufnahmen ausgewertet. Die Belichtungszeit der ersten MgO-Aufnahme betrug 30 Minuten, die der zweiten 60 Minuten.

Benützt man zur Bestimmung von C und hinterher zu einer Messung der absoluten Intensität die gleiche Filmsorte und stellt in beiden Fällen an der Apparatur die gleiche Röhrenspannung ein, so kann man sicher sein, daß durch die Unterschiede von Filmen verschiedener Lieferung und durch Spannungsschwankungen des Netzes keine Beeinflussung des Meßergebnisses erfolgt.

Fehlerabschätzung: bestimmt man nach der beschriebenen Methode $|S|^2$ in absoluten Einheiten, so gehen dabei folgende Fehler ein:

Fehler von I_{hkl}

Fehler von $H \approx 5\%$

Fehler von $C \approx 5\%$

Fehler von $\mu \approx 5\%$.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die Apparate und Werkzeugmaschinen zur Verfügung stellte.

Universitätsinstitut für Kristallographie und Mineralogie, München

Quantitative Röntgenanalyse von Substanzgemischen mit Koinzidenzreflexen

Von H. JAGODZINSKI

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. Oktober 1957)

Abstract

Usually quantitative X-ray analyses are impossible if one (or both) of the two components have no diffraction lines free from coincidences. It is demonstrated that this problem may be solved if two mixtures of different compositions are available and, for the general case, if two further relations between intensity and composition are known. As an example it may be proved that a powder, hitherto regarded as pure hexagonal SiC II, is either about 25 per cent by weight cubic β -SiC, or that the known structure relations between β -SiC and SiC II are not correct.

Auszug

Quantitative Röntgenanalysen werden im allgemeinen unmöglich, wenn eine (oder beide) der hier betrachteten beiden Komponenten eines sonst untrennbaren Gemisches keine koinzidenzfreien Linien besitzt. Es wird gezeigt, daß für die Durchführung einer solchen Aufgabe 1. mindestens zwei verschiedene Konzentrationen des Gemisches herstellbar sein, und 2. je nach Lage des Problems ein oder zwei Bedingungsgleichungen gefunden werden müssen. Am Beispiel einer bisher als reines SiC II angesehenen Substanz wird gezeigt, daß diese Probe entweder etwa 25 Gewichtsprozent kubisches SiC enthält oder die Strukturvorstellungen des SiC verändert werden müssen.

Die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung kristalliner Substanzen mit Hilfe ihrer Beugungsbilder ist nach den verschiedensten Verfahren in der Literatur ausführlich behandelt worden¹. Voraussetzung dazu ist, daß einerseits die Beugungsbilder der reinen Kristallarten hergestellt werden können und andererseits jede der zu bestimmenden Strukturen mindestens eine koinzidenzfreie Interferenz besitzt. Immerhin kann auch die zweite Bedingung umgangen werden, wenn man die Intensitätsanteile der einzelnen Komponenten zum Koinzidenzreflex durch den Vergleich mit anderen Interferenzen berechnen kann.

¹ Siehe z. B. die ausführliche Darstellung im Lehrbuch von KLUG und ALEXANDER, Wiley & Sons, New York 1954, S. 410–438.

Es gibt jedoch Fälle, bei denen die genannten Voraussetzungen nicht erfüllt sind, und damit eine quantitative Bestimmung Schwierigkeiten bereitet. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, ganz allgemein die Bedingungen zu untersuchen, die für die praktische Bestimmung der Komponenten erfüllt sein müssen, wenn Koinzidenzen die Anwendung der üblichen Verfahren erschweren.

Obwohl die hier dargestellte Methode für Aufnahmen an Pulverpräparaten gedacht ist, ist eine Anwendung auf andere Aufnahmeverfahren durchaus möglich. Allerdings sind hier Schwierigkeiten durch Absorptionskorrekturen oft beträchtlicher als etwa bei den Pulveraufnahmen mit lamellenförmigen Präparaten (Verfahren mit Anwendung von Fokussierungseigenschaften). Obwohl eine Lösung der vorliegenden Probleme auch dann möglich ist, wenn die Komponenten des Gemisches verschiedene Absorptionskoeffizienten besitzen, werden hier gleiche Absorptionskoeffizienten vorausgesetzt. Außerdem soll nur das Zweikomponenten-System behandelt werden; die Erweiterung auf ein Vielkomponenten-System kann in ganz analoger Weise geschehen. Die vorliegende Untersuchung wurde durch zwei praktische Fälle ausgelöst, bei denen die obengenannten Schwierigkeiten auftraten; wir werden am Ende dieser Arbeit einen dieser beiden Fälle als Anwendungsbeispiel behandeln.

1. Intensitätsberechnung des allgemeinen Koinzidenzfalles

Gegeben seien zwei Kristallarten a und b , deren röntgenographisch meßbare Interferenzen mit $I_{a1}, \dots, I_{an}; I_{b1}, \dots, I_{bm}$ bezeichnet seien. Dabei sollen für Pulververfahren die Interferenzen nach steigenden Glanzwinkeln geordnet sein. Koinzidieren auch Interferenzen der gleichen Kristallart in dem betreffenden Aufnahme-Verfahren, so faßt man diese zu einer einzigen Interferenz zusammen. Es ist selbstverständlich, daß sich alle Messungen nur auf integrale Reflex-Intensitäten und nicht etwa auf Spitzen-Intensitäten zu beziehen haben. Bei Verwendung registrierender Methoden, wie Zählrohr-Verfahren, Photometrierung usw., muß man sich vorher sorgfältig davon überzeugen, daß die vermessenen Integral-Intensitäten nicht von der Registrier-Geschwindigkeit abhängen.

Wir behandeln gleich den ganz allgemeinen Fall. Sämtliche Reflexe beider Substanzen sind Koinzidenz-Reflexe, und keine der beiden Kristallarten kann in reiner Form, sondern sie können nur als Mischung erhalten werden. In diesem Fall gilt $n = m$, und jeder Reflex I_{av} koinzidiert mit I_{bv} . Diese Möglichkeit kann durchaus eine praktische

Bedeutung haben, wie am folgenden Beispiel erläutert werden soll. Man denke sich einen Mischkristall $(A, B)C$, bei dem die Verbindungen AC und BC die gleiche Struktur und die gleichen Gitterkonstanten wie der Mischkristall $(A, B)C$ haben. Wenn die Streuvermögen von A und B verschieden sind, liefern AC und BC zwar verschiedene Intensitäten der Reflexe, man kann aber nicht feststellen, wieviel Gewichtsanteile in einer entmischten Probe als $(A, B)C$ oder $(B, A)C$ ² vorliegen, solange die Trennung nicht mit einer physikalischen oder chemischen Methode gelingt. Ein Vergleich mit theoretischen Intensitäten, die man mit Hilfe der Atomform-Amplituden berechnen könnte, scheidet so lange aus, wie diese nicht mit genügender Sicherheit bekannt sind. Wir wollen nun annehmen, daß es nur gelingt, Aufnahmen verschiedener Mischungsverhältnisse, aber nicht die der reinen Komponenten herzustellen. Als Ausgangspunkt unserer Untersuchung wählen wir diejenigen Substanzen, von denen wir annehmen dürfen, daß sie den beiden reinen Kristallarten am nächsten stehen. Die Substanz P enthalte den Gewichtsteil x_a an der Kristallart a und $(1-x_a)$ an b ; die Substanz Q dagegen enthalte den Gewichtsanteil x_b an Kristallart b und $1-x_b$ an a . Mit den Substanzen P und Q stellt man sich nun Mischungen her mit c Gewichtsanteilen von P und $1-c$ Gewichtsanteilen von Q . Die oben angegebenen Intensitäten seien zunächst die Intensitäten von Präparaten, welche für das Beugungsexperiment in ideal gleicher Art hergestellt seien, d. h. in der bestrahlten Volumeneinheit befinden sich nicht nur gleiche Gewichtsmengen, sondern auch für das Beugungsproblem absolut gleichwertige Substanzen (also z. B. gleiche Korngrößenverteilung, Lückenverteilung usw.). Weiter unten werden wir diese für die Praxis schwer erfüllbare Bedingung fallen lassen. Unter den genannten Voraussetzungen lassen sich die experimentell beobachteten Intensitäten berechnen:

$$I_v = [c x_a + (1-c)(1-x_b)] I_{av} + [c(1-x_a) + (1-c)x_b] I_{bv}.$$

Die Gleichung läßt sich zusammenfassen, und man erhält

$$I_v = K_{1v} + c K_{2v} \quad (1)$$

$$\text{mit } K_{1v} = (1-x_b) I_{av} + x_b I_{bv}, \quad K_{2v} = (x_a + x_b - 1) (I_{av} - I_{bv}).$$

Die Auswertung von Gl. (1) als Funktion von c setzt voraus, daß der Intensitätsvergleich verschiedener Aufnahmen ohne einen generellen Angleichungsfaktor möglich ist. Die Konstanten K_1 und K_2 lassen sich

² Es wird hier also eine Entmischung in eine A - und eine B -angereicherte Komponente angenommen.

nach (1) durch Auftragen der gemeinsamen Intensität als Funktion von c graphisch ermitteln, und ergeben also zwei Bedingungsgleichungen für die vier unbekannten Größen x_a , x_b , I_{av} , I_{bv} . Bei Auswertung aller n Koinzidenzlinien nach Gl. (1) erhalten wir insgesamt $2n$ Gleichungen für $2n + 2$ unbekannte Größen. Für die Lösung unserer Aufgabe werden also im diskutierten Absolutverfahren noch zwei weitere Bedingungsgleichungen benötigt. Auch das Zusammenmischen liefert gemäß (1) nichts Neues, da die beiden extremen Mischungen P und Q die beiden Konstanten K_1 und K_2 bereits festlegen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in dem experimentell leichter zugänglichen „Relativverfahren“, das nicht die physikalische Gleichheit der Mischungsverhältnisse verlangt, sondern nur, daß die Absorption in den Proben entweder berechenbar oder gleich sein muß. Das gilt besonders dann, wenn man Reflexe mit sehr verschiedenen Beugungsrichtungen zur Bildung des Intensitätsverhältnisses heranzieht.

Bildet man mit Gl. (1) das Intensitätsverhältnis I_v/I_μ so kann man unter Einführung eines neuen Gewichtsanteiles c_μ'

$$c_\mu' = \frac{K_{1\mu}}{K_{2\mu}} + c = R_1 + c \quad (2)$$

folgende Beziehung erhalten:

$$\frac{I_v}{I_\mu} = \frac{K_{2v}}{K_{2\mu}} + \frac{1}{c_\mu'} \left[\frac{K_{1v}}{K_{2\mu}} - \frac{K_{1\mu} K_{2v}}{K_{2\mu}^2} \right] = R_2 + \frac{1}{c_\mu'} R_3. \quad (3)$$

Gl. (3) bietet eine graphische Lösung an, bei der das meßbare Intensitätsverhältnis I_v/I_μ graphisch gegen $\frac{1}{c_\mu'}$ als Abszisse aufgetragen wird. Die durch (3) dargestellte Gerade gestattet die Bestimmung von R_2 und R_3 . Im allgemeinen kann man aber auch Gl. (2) als Bestimmungsgleichung für $K_{1\mu}/K_{2\mu}$ verwenden, indem man die additive Größe R_1 so bestimmt, daß die graphische Darstellung von I_v/I_μ gegen $c + R_1$ eine Gerade ergibt. Gl. (2) versagt für $K_{2\mu} = 0$; in diesem Fall ist aber, wie man aus (1) unmittelbar ableitet:

$$\frac{I_v}{I_\mu} = \frac{K_{1v}}{K_{1\mu}} + c \frac{K_{2v}}{K_{1\mu}}.$$

Zur Verminderung der in Gl. (3) enthaltenen Unbekannten auf die unbedingt notwendige Zahl, führen wir an Stelle der Intensitäten I_{av} , $I_{a\mu}$, I_{bv} , $I_{b\mu}$ die Intensitätsverhältnisse

$$I_{b\mu}/I_{a\mu} = i_{b\mu}, \quad I_{av}/I_{a\mu} = i_{av}, \quad I_{bv}/I_{a\mu} = i_{bv}$$

ein. Damit lassen sich die in den Gl. (2) und (3) auftretenden Konstanten R_1 , R_2 , R_3 folgendermaßen bestimmen:

$$R_1 = \frac{(1 - x_b) + x_b i_{bv}}{(x_a + x_b - 1)(1 - i_{b\mu})},$$

$$R_2 = \frac{i_{bv} - i_{av} i_{b\mu}}{(x_a + x_b - 1)(1 - i_{bv})^2}, \quad R_3 = \frac{i_{av} - i_{bv}}{(1 - i_{b\mu})}. \quad (4)$$

Für die fünf unbekannten Größen x_a , x_b , i_{av} , $i_{b\mu}$, i_{bv} gibt es die drei Bestimmungsgleichungen (4), so daß ganz analog zur „Absolutmethode“ zwei Bedingungsgleichungen für die Durchführung der quantitativen Röntgenanalyse benötigt werden. Die trivialen Bedingungsgleichungen sind: $x_a = x_b = 1$. Dann bleiben — wie man sich überzeugen kann — alle drei Gleichungen (4) erhalten und das vorliegende Problem ist voll lösbar.

Die in der Praxis wichtige Reduzierung der Zahl der Unbekannten wird meist automatisch dadurch erreicht, daß eine der beiden Kristallarten wenigstens *eine*, im allgemeinen aber mehrere koinzidenzfreie Interferenzen besitzt. Wir nehmen an, daß die Kristallart a diese Eigenschaft besitzt. Ist die Linie μ koinzidenzfrei, gilt $I_{b\mu} = i_{b\mu} = 0$ und die Gl. (4) gehen über in

$$R_1 = \frac{1 - x_b}{x_a + x_b - 1}, \quad R_2 = \frac{i_{av}}{x_a + x_b - 1}, \quad R_3 = i_{av} - i_{bv}, \quad (5)$$

d. h. aus Gl. (3) wird

$$I_v/I_\mu = i_{av} - i_{bv} + \frac{1}{c'_\mu} \frac{i_{bv}}{x_a + x_b - 1}. \quad (6)$$

Man erkennt aus Gl. (5), daß $x_b = 1$ (reine Komponente b) keine neue einschränkende Bedingungsgleichung ist, da dann $R_1 = 0$ gilt und somit $c'_\mu = c$ ist. Dagegen liefert aber $x_a = 1$ (reine Komponente a) die vollständige Lösung des vorliegenden quantitativen Bestimmungsproblems. Dazu muß aber folgendes festgestellt werden: Solange die theoretischen Intensitäten nicht genau genug bekannt sind, ist es prinzipiell unmöglich festzustellen, ob das Interferenzbild nur von der Kristallart a herrührt. Es könnten ja noch Reste der Kristallart b beispielsweise submikroskopisch verwachsen sein, für deren Erfassung man dann unbedingt eine weitere Bedingungsgleichung benötigt. Ihre Interferenzen koinzidieren ja gemäß der erhobenen Voraussetzung alle. Selbst bei der Untersuchung von Einkristallen können diese Koinzidenzen systematisch bleiben.

2. Bedingungsgleichungen

Bei der Aufstellung weiterer Bedingungsgleichungen, muß man zwei grundsätzlich verschiedene Fälle unterscheiden:

a) die beiden Kristallarten haben die gleiche chemische Zusammensetzung,

b) die beiden Kristallarten haben eine verschiedene chemische Zusammensetzung.

Im Falle a) liefert die quantitative chemische Analyse keine weitere Bedingungsgleichung. Im allgemeinen werden aber bei den hier untersuchten Fällen systematischer Koinzidenzen erhebliche Strukturverwandtschaften vorhanden sein. Man muß also versuchen, diese Verwandtschaften zur Festlegung einer Bedingungsgleichung heranzuziehen. Koinzidieren die Reflexe auch bei Einkristallen, so werden sogar meist bestimmte Baueinheiten gleich orientiert sein. Da die Beugungsbedingungen dieser Untereinheiten für eine Koinzidenz gleich sind, braucht man daher oft die genaue Streuamplitude gar nicht. Nur für schwere Atome kann man bedenkenlos von der Methode der klassischen Berechnung der Strukturamplitude Gebrauch machen.

Im Falle b) werden im allgemeinen wegen der systematischen Koinzidenzen auch an Einkristallen Strukturverwandtschaften vorhanden sein, jedoch sind diese meist verwickelt, so daß man sie kaum zur Festlegung einer Bedingungsgleichung heranziehen kann; ist aber der Chemismus beider Kristallarten bekannt, so liefert die chemische Analyse eine Bedingungsgleichung für die quantitative Röntgenanalyse. Selbstverständlich erübrigt sich die quantitative Röntgenanalyse der Substanzen, wenn sie keine gemeinsamen chemischen Elemente haben. Letztere dürfte jedoch in der Praxis der hier untersuchten Koinzidenzfälle kaum vorkommen.

Natürlich kann man auch andere physikalische oder chemische Messungen für die Festlegung einer Bedingungsgleichung heranziehen. Man muß aber sehr vorsichtig sein; denn im allgemeinen wird man kaum um die Hypothese herumkommen, daß sich die Ausgangssubstanzen a) und b) in bezug auf die gewählte Eigenschaft additiv verhalten. Eine solche Annahme ist aber sehr gefährlich, da man im allgemeinen bei gesetzmäßigen Verwachsungen erhebliche Abweichungen von der sonst oft angewendeten Additivität erwarten muß.

Im folgenden werden wir nun an einem Beispiel zeigen, wie man zu einer Festlegung weiterer Bedingungsgleichungen gelangen kann.

3. Beispiel: SiC

Für das SiC wurden bisher durch verschiedene Autoren eine ganze Reihe von Strukturtypen gefunden³. Allen Strukturtypen ist nach den bisherigen Feststellungen gemeinsam, daß jedes C und Si jeweils

³ Vgl. z. B. L. S. RAMSDELL and J. A. KOHN, Developments in silicon carbide research. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 215–224.

4 Nachbarn in tetraedrischer Anordnung besitzt. Das gilt für das kubische β -SiC aus Symmetriegründen, und für die nichtkubischen Strukturvarianten wohl dann, wenn das „Achsenverhältnis“ vom idealen Wert 1,633 nicht merklich abweicht.

Wie in einer früheren Mitteilung⁴ bereits festgestellt wurde, lassen sich die wichtigen SiC-Typen als Überstrukturen gewisser Baufehler des kubischen SiC auffassen. Bekanntlich bestehen alle SiC-Strukturen aus hexagonal dichtest ge-

packten Netzen von C- und Si-Atomen. Faßt man ein Si-Netz mit einem senkrecht darüberliegenden C-Netz zu einem Doppelnetz zusammen, so kann man alle möglichen SiC-Typen aus dieser Struktureinheit ableiten. Man braucht die Doppelnetze der Abb. 1

nur nach dem Prinzip der dichtesten Kugelpackung übereinanderzulegen, d. h. es gibt nur die Lagemöglichkeiten A, B, C. Für benachbarte Doppelnetze gilt das für dichteste

Packungen gültige Verbot der gleichen Lage. Auf diese Weise haben Si und C stets dann die streng kubische tetraedrische Koordination, wenn der Abstand Si—C im Doppelnetz $3/4$ des senkrechten Abstandes zweier Doppelnetze beträgt.

Technisches SiC besteht nun im allgemeinen überwiegend aus SiC II, einem Gittertyp, dessen Identitätsbereich aus 6 Doppelnetzen der Lagen A B C A C B . . . besteht. Kubisches β -SiC hat dagegen in dieser Auffassung nur drei Doppelnetze in der Lagenfolge A B C A B C . . . Wir bezeichnen mit C_v , Si_v ein C, Si-Netz in der Lage v . Tab. 1 veranschaulicht dann die Netzfolge der beiden Gittertypen:

Tabelle 1. Netzfolge von β -SiC und SiC II

β -SiC	Si_a	C_a	Si_b	C_b	Si_c	C_c	Si_a	C_a	Si_b	C_b	Si_c	C_c	Si_a	C_a
SiC II	Si_a	C_a	Si_b	C_b	Si_c	C_c	Si_a	C_a	Si_c	C_c	Si_b	C_b	Si_a	C_a
		a						b						

⁴ H. JAGODZINSKI, Wachstums- bzw. Umwandlungspolytypie beim SiC und ZnS. N. Jahrb. Mineral. Mh. 1954, 209—225.

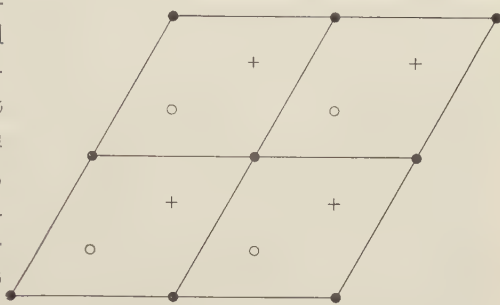


Abb. 1. SiC-Doppelnetz in den Lagen A, B, C. Si und C liegen in dieser Projektion übereinander

● SiC-Molekül in der Lage A, + SiC-Molekül in der Lage B, ○ SiC-Molekül in der Lage C

Wie man nun Abb. 1 entnimmt, kann man die Lagenfolgen ABC und ACB durch eine 60° -Drehung um eine durch den Ursprung der Lage A gehende Achse ineinander überführen. Bei dieser Drehung bleibt die Lage A erhalten, während B und C vertauscht werden. In diesem Sinne kann man also SiC II als periodische Verzwillingung von kubischem SiC in atomaren Dimensionen ansehen. Unsere Netze entsprechen den Netzebenen (111) in kubischer Aufstellung.

Die Betrachtung der Tab. 1 lehrt, daß die erwähnte Symmetriebeziehung nicht nur für die Doppelnetze selbst, sondern auch noch für die unmittelbar benachbarten Netzebenen gilt. Der Strukturteil a einschließlich der angrenzenden Netze ist in der Tat in beiden Strukturen gleich. Für den Strukturteil b , der für β -SiC mit a identisch ist, unterscheidet sich der entsprechende Teil b des SiC II einschließlich der Nachbarn nur durch die 60° -Drehung. Setzen wir nun voraus, daß die Eigenfunktionen der Valenzelektronen in erster Näherung nur von der Anordnung der nächsten Nachbarn abhängen, so haben auch die ψ -Funktionen der Valenzelektronen die gleichen Symmetrie-Eigenschaften: Damit können auch die Strukturamplituden sich nur durch die erwähnte Drehung voneinander unterscheiden. Es wird hier also keine einschränkende Forderung nach einer etwaigen Kugelsymmetrie der ψ -Funktionen erhoben, wie das bei den klassischen Strukturamplituden-Rechnungen üblich ist. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß sich der Abstand SiC im Doppelnetz innerhalb der Fehlergrenzen nicht ändert. Da nun das Achsenverhältnis c/a beim SiC II um weniger als 1% vom Idealwert 1,63 abweicht, und auch die a -Achse selbst fast gleich bleibt, darf diese Voraussetzung als erfüllt angesehen werden. Für die Betrachtung der Röntgeninterferenzen dürften geringe Abweichungen von der idealen Lage so gut wie nichts ausmachen, wenn man sich auf die Interferenzen bei kleinen Beugungswinkeln beschränkt.

Die obenstehende Überlegung führt nun zu einer eindeutigen Beziehung der Intensitäten bestimmter Reflexe der beiden Strukturen. Der kubisch indizierte Reflex (200) hat bekanntlich die Häufigkeit 6 und entspricht in hexagonaler Indizierung dem Reflex $(10\bar{1}2)^5$ [bzw. $(10\bar{1}\bar{2})$]. In der LAUE-Symmetriegruppe $6/mmm$ (D_{6h}) gibt es insgesamt 12 gleichwertige Reflexe $[10\bar{1}2]$. Da aber die Symmetriegruppe $m\bar{3}m$ (O_h) nur $\bar{3}m$ (D_{3d}) zur Untergruppe hat (Häufigkeit 6), so

⁵ Der letzte Index bezieht sich auf eine c -Gitterkonstante, die 3 Doppelschichten umfaßt, im Gegensatz zur Indizierung beim SiC II, das 6 Doppelschichten im Elementarbereich enthält.

müssen die durch 60° Drehung des Strukturanteils a entstehenden „Reflexe“ „ausgelöscht“ sein. (Das folgt übrigens auch aus der Auslöschungsregel der rhomboedrischen Gitter in hexagonaler Aufstellung.) Nennen wir F die Strukturamplitude des Strukturanteils a (Tab. 1), so ist die resultierende Amplitude beim β -SiC für die Summe von a und b gleich F . Für hexagonales SiC II ist aber die Amplitude des Strukturteils b gleich 0; die resultierende Strukturamplitude hat also nur den Wert F . Das Intensitätsverhältnis der koinzidierenden Reflexe $(200)_{\text{kub.}}$ und $(10\bar{1}4)_{\text{hex.}}$ ist also

$$(6 \cdot 4 \cdot |F|^2) : (12 |F|^2) = 2.$$

Analoge Überlegungen kann man für den kubischen Reflex (111) anstellen, der die Häufigkeit 8 besitzt und mit den Reflexen (0006) (Häufigkeit 2) und $(10\bar{1}2)$ (Häufigkeit 12) des SiC II koinzidiert. Während in diesem Falle (111) mit (0006) intensitätsgleich ist, besteht für $(10\bar{1}2)$ dieselbe Beziehung, wie sie oben für (002) des kubischen SiC und $(10\bar{1}4)$ des SiC II abgeleitet wurde. Das theoretische Intensitätsverhältnis beträgt in diesem Falle 1,6.

In einem Gemisch aus SiC II und kubischem β -SiC besitzt zwar SiC II koinzidenzfreie Linien, aber nicht β -SiC. Andererseits gelang die Herstellung von reinem β -SiC⁶. Wir können also für diesen Fall die spezielle Gl. (6) mit $x_b = 1$ verwenden. Der Buchstabe a kennzeichnet also SiC II, b dagegen β -SiC. Aus der graphischen Auswertung der Gl. (6) erhält man

$$R_2 = i_{a\nu} - i_{b\nu}, \quad R_3 = \frac{i_{b\nu}}{x_a}.$$

Mit der abgeleiteten Beziehung

$$i_{b\nu}/i_{a\nu} = t \quad (t_{111} = 1,6, \quad t_{200} = 2)$$

erhalten wir den Gewichtsteil x_a für SiC II zu

$$x_a = \frac{R_2}{R_3} \frac{1}{\left(\frac{1}{t} - 1\right)}. \quad (7)$$

Aus Gl. (7) erkennt man unmittelbar, daß sich besonders Linien mit großem Wert von t für unsere Untersuchung eignen; das sind selbstverständlich solche Linien, die möglichst allein dem kubischen SiC zukommen. Da $t_{(200)}$ mit 2 den größten Wert besitzt, dürfte sich diese Interferenz besser für die vorliegende Messung eignen. Für unseren speziellen Fall erhalten wir für die Interferenz (111) die Beziehung $x_a = -\frac{8}{3} R_2/R_3$, für (200) $x_a = -2 R_2/R_3$. Wir haben die für die

⁶ Herrn Dr. SCHOLZE sei an dieser Stelle für die Überlassung der Proben herzlich gedankt.

Bestimmung von x_a gemäß Gl. (7) erforderlichen Messungen mit zwei verschiedenen Verfahren durchgeführt, einmal durch Photometrierung von Aufnahmen in einer GUINIER-Kammer der AEG, zum andern durch Messung mit einem Zählrohrgoniometer mit automatischer Registrierung. Wegen des Photometrierfehlers von etwa 8% ist die Reproduzierbarkeit der Messungen beim Zählrohr-Verfahren (etwa 2% Fehler) wesentlich besser. Bei Verwendung von Präparaten verschiedener Körnung zeigt das Zählrohrverfahren mindestens die

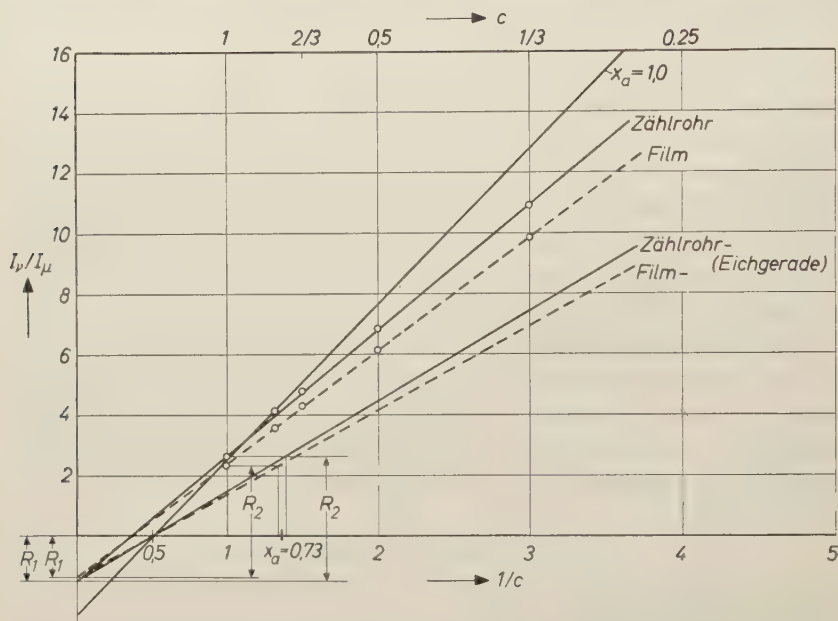


Abb. 2. Intensitätsverhältnis I_v/I_μ mit $I_v = I_{(200)}^{\text{kub}} + I_{(10\bar{1}4)}^{\text{hex}}$ und $I_\mu = I_{(10\bar{1}5)}^{\text{hex}}$ als Funktion des reziproken Gewichtsanteils c

gleichen Fehler, die nur durch die Art der Präparierung bedingt sind. Einigermassen reproduzierbare Messungen liefern aber die Proben, wenn möglichst feinkörniges Pulver verwendet wird ($1\ \mu$ Korngröße). Intensitätsschwankungen durch etwaige Korneffekte kann man bekanntlich ohne weiteres durch die Präparatdrehung eliminieren. Textureffekte wurden bei den Präparaten nicht beobachtet.

Abb. 2 zeigt das Ergebnis unserer Messung für das Intensitätsverhältnis von $[(200)_{\text{kub.}} + (10\bar{1}4)_{\text{hex.}}]$ zu $[(10\bar{1}5)_{\text{hex.}}]$, das nach der obigen Diskussion von Gl. (7) das genauere Ergebnis liefern sollte. Für diese Messung wurden neben reinem kubischem SiC eine nach allen bisherigen Untersuchungen als reines SiC II angesehene Probe

verwendet, die aus der heißen Ofenzzone einer technischen Synthese stammte. Die Kontrollaufnahme dieser Probe zeigte nur Linien von SiC II; sie könnte also neben SiC II noch kubisches SiC enthalten. Für die Auswertung wurde das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite als Maß der integralen Intensität einer Interferenz herangezogen. In Abb. 2 ist neben der experimentellen Geraden noch die graphische Bestimmung der Konstanten R_2 und R_3 aus Gl. (6) eingetragen. Wie man aus Gl. (6) für $I_v/I_\mu = 0$ erkennt, müssen alle Geraden für $x_a = 1$ die Abszisse an der Stelle $\frac{1}{c} = \left(1 - \frac{1}{t}\right)$ schneiden. Die in Abb. 2 eingetragene Gerade $x_a = 1$ beweist die Unmöglichkeit der Angleichung

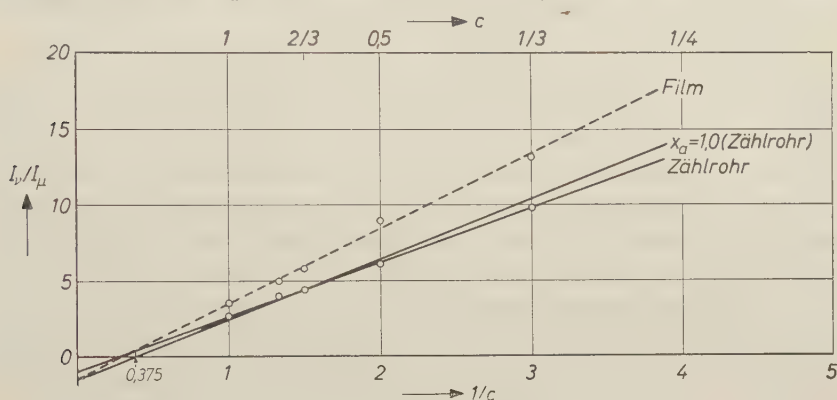


Abb. 3. Wie Abb. 2 für $I_v = I_{(111)}^{\text{kub}} + I_{(1012)}^{\text{hex}} + I_{(0006)}^{\text{hex}}$ und $I_\mu = I_{(1011)}^{\text{hex}}$

unserer Meßpunkte an eine dieser Geraden; für x_a erhält man etwa 0,73. Sieht man den theoretischen Wert t als richtig an, so ist der geometrische Ort für die Konstruktion der „Eichgeraden“ zur Feststellung der Gewichtsanteile der beiden Strukturen einerseits der eben diskutierte Schnittpunkt mit der Abszisse und gemäß Gl. (6) der von x_a unabhängige Schnittpunkt der experimentellen Geraden mit der Ordinate (Abb. 2).

Abb. 3 zeigt die analoge Messung für den Reflex (111) des kubischen β -SiC, der mit den beiden Reflexen (1012) und (0006) des SiC II koinzidiert. Man erkennt deutlich die wesentlich geringere Genauigkeit dieser Messung für die Bestimmung von x_a . Eine theoretische Gerade liegt hier viel näher an der experimentellen Geraden, so daß eine etwas anders durchgeführte Interpolation der Eichgeraden auch ganz andere Werte für x_a ergeben hätte. — Es sei hier noch bemerkt, daß die relativ hohe Genauigkeit der Photometrierung in Abb. 2 durch Mittelung der Ergebnisse mehrerer Aufnahmen erreicht wurde. Die

Durchführung der Messung erfordert große experimentelle Sorgfalt. Daß die beiden herangezogenen Verfahren verschiedene Intensitätsverhältnisse liefern, liegt an den verschiedenen LORENTZ-Faktoren für die Film- und Zählrohrmethode.

Das Ergebnis unserer Messung läßt nun noch zwei Möglichkeiten der Deutung offen:

1. Das in das Verfahren hineingesteckte Intensitätsverhältnis ist falsch; in diesem Falle muß die Strukturvorstellung wenigstens einer der beiden Strukturen geändert werden.
2. Das bisher als reines SiC II angesehene technische Produkt enthält den hohen Prozentsatz von etwa 25–30 Gewichtsanteilen an kubischem SiC.

Eine eventuelle dritte Erklärungsmöglichkeit, nämlich, daß Gitterstörungen die Integralintensitäten ändern, wollen wir hier nicht diskutieren. Auf Grund vergleichender Messungen an Einkristallen müssen wir damit rechnen, daß die Strukturvorstellungen der SiC-Strukturen nicht ganz richtig sind. Unabhängig davon, was eine künftige Untersuchung ergeben wird, erkennt man aber die Wichtigkeit der sauberen quantitativen Vermessung eventueller Koinzidenzreflexe.

In einer früheren Arbeit wurde vom Autor eine analoge quantitative Analyse für ein Entmischungsproblem bei synthetischen Spinellen durchgeführt, bei dem nicht die Gewichts-, sondern die Intensitäts-Anteile der beiden Strukturen zum Koinzidenzreflex interessierte⁷. Für die dort aufgeführte Gl. (6) wurde in dieser Arbeit die genaue Begründung gegeben. Das Koinzidenzproblem lag dort genauso wie beim SiC; die Spinellsubstanz hat keine koinzidenzfreie Interferenzen, die Zwischenstruktur der Entmischung besitzt aber gegenüber dem Spinell koinzidenzfreie Reflexe. Die notwendige Bedingungs-gleichung wurde in der erwähnten Arbeit aus der chemischen Zusammensetzung der Komponenten und der Gesamtsubstanz gewonnen und für die Bestimmung der Intensitäts-Anteile zu den Koinzidenzen ausgewertet.

Für die Messungen wurde eine Röntgenapparatur der Deutschen Forschungsgemeinschaft benutzt; Frl. I. OPPERMANN stellte die Aufnahmen her, und führte auch ihre Auswertung durch. Beiden gilt mein herzlicher Dank.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

⁷ H. JAGODZINSKI, Die Bestimmung einer bei der Entmischung Al_2O_3 -übersättigter Mg-Al-Spinelle auftretenden Zwischenstruktur. Z. Kristallogr. **109** (1957) 328–409.

Das elastische Verhalten und die Eigenschaften der Gitterbausteine bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ

Von SIEGFRIED HAUSSÜHL

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 11. Oktober 1957)

Abstract

Elastic relationships of an isomorphous crystal series is discussed by means of a simple model. The dependence of the elastic constants on the ionic distance r can be described by an r^{-4} law as is excepted from the BORN lattice theory. Deformation of electron shells produce additional forces which contribute in a systematic manner to the elastic constants. Several relationships between elasticity and other physical properties of isomorphous series are pointed out.

Auszug

Das elastische Verhalten der isotypen Kristallreihe wird an Hand einfacher Modelle besprochen. Die Abhängigkeit der elastischen Konstanten von den Ionenabständen r läßt sich durch ein r^{-4} -Gesetz beschreiben, wie man es auch auf Grund einfacher Ansätze aus der BORNschen Gittertheorie erwarten muß. Aus der Deformierbarkeit der Elektronenhüllen resultieren Zusatzkräfte, die einen gesetzmäßig erfaßbaren Beitrag zu den elastischen Konstanten liefern. Abschließend wird auf einige Beziehungen hingewiesen, die zwischen der Elastizität und anderen physikalischen Eigenschaften der isotypen Reihe bestehen.

I. Einleitung

Die theoretische Kristallphysik konnte die Aufgabe, die Eigenschaften der Kristalle aus der chemischen Zusammensetzung ohne sonstige experimentelle Daten auf wellenmechanischer Grundlage zu berechnen, bisher nicht einmal für das einfachste binäre Gitter des NaCl-Typs in befriedigender Weise lösen. Dies liegt vor allem am Mangel eines geeigneten Kräftemodelles, welches einerseits den Beobachtungen gerecht wird, andererseits aber auch eine mathematisch übersichtliche Darstellung gestattet und zugleich einer guten numerischen Auswertung zugänglich ist.

Für ein solches Modell ist zunächst zu fordern, daß es neben einer Übereinstimmung in den Gitterdimensionen auch die experimentellen Elastizitätsverhältnisse richtig wiedergibt. Die grundsätzliche Bedeutung der Elastizität kommt in den weitgreifenden Beziehungen zum Ausdruck, welche das elastische Verhalten mit fast allen anderen physikalischen Eigenschaften verknüpfen. So besteht z. B. eine große Zahl von Korrelationen zwischen Elastizität, Gitterbau und thermodynamischem Verhalten (Spektrum der Gitterschwingungen mit allen Konsequenzen). Hierher gehören Probleme der Gittergeometrie, des Bindungscharakters, sowie der Stabilität und Polymorphie, deren sonst übliche geometrisch-energetische Betrachtung schon lange als unzulänglich angesehen wird. Eine Verfeinerung der hier anzusetzenden Modelle läßt sich nur durch Hinzunahme weiterer Gesichtspunkte auf Grund experimenteller Daten gewinnen. Insbesondere wird man bei der theoretischen Behandlung kristallphysikalischer Probleme in Zukunft weit mehr sowohl die speziellen Eigenschaften der äußersten Elektronenhüllen als auch deren Wechselwirkung untereinander berücksichtigen müssen. Damit zusammenhängende Eigenschaften — wie z. B. die Deformierbarkeit der Elektronenhüllen in den stark inhomogenen zwischenatomaren Kraftfeldern — machen sich besonders auffällig in den elastischen Eigenschaften bemerkbar. Von Interesse ist aber auch der Zusammenhang der elastischen Konstanten mit den Wachstumsmechanismen der Realkristalle und dem gesamten Komplex der mechanischen Erscheinungen wie z. B. Härte und Plastizität. Da jede physikalische Eigenschaft innerhalb der Glieder einer isotypen Reihe einem gewissen gesetzmäßigen Gange folgt, sind selbstverständlich immer Korrelationen zwischen verschiedenen Eigenschaften in einer solchen Kristallreihe zu erwarten. Von allgemeinerer Bedeutung sind indes nur solche Beziehungen, die auch bei anderen Kristallarten einen gleichsinnigen Verlauf haben. Hier kommen z. B. folgende Eigenschaften in Betracht: Molpolarisation, Wärmeausdehnung, Schmelz- und Siedetemperaturen.

Im folgenden wird ein Teil der aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten im elastischen Verhalten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typ dargestellt. Die hierbei benutzten Werte für die elastischen Konstanten sind vor kurzem von K. SPANGENBERG und S. HAUSSÜHL¹ bestimmt worden.

¹ Siehe bei K. SPANGENBERG, Physikalische Konstanten der Alkalihalogenide vom NaCl-Typus. *Naturwissenschaften* **43** (1956) 394. K. SPANGENBERG und S. HAUSSÜHL, Die elastischen Konstanten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus. *Z. Kristallogr.* **109** (1957) 422—437.

II. Experimentelle Werte

In Tab. 1 sind die mit einem verbesserten SCHAEFER-BERGMANN-Verfahren gemessenen elastischen Konstanten, die daraus gemäß $K = 3/(c_{11} + 2c_{12})$ berechneten dynamischen Kompressibilitäten, sowie die neu bestimmten Dichten der Alkalihalogenide zusammengestellt. Die Werte für Lithiumjodid und Rubidiumfluorid wurden durch Extrapolation festgelegt. Die Konstante $c_{11} = 5,59 \cdot 10^{11}$ erg/cm³ für Rubidiumfluorid hat der Verfasser vor kurzem experimentell bestimmt (noch nicht veröffentlicht). Die Abweichung vom früher extrapolierten Wert beträgt nur ca. 2 %. Der Rubidiumfluorid-Einkristall wurde in dankenswerterm Entgegenkommen von Herrn Dr. K. KORTH, Kiel, hergestellt.

Die relativen Fehler liegen für c_{11} und c' unter 0,35 %, für c_{12} unter 5 % und für c_{44} und c'' unter 0,4 %. Die physikalische Bedeutung der einzelnen elastischen Konstanten geht aus Tab. 2 hervor, in welcher die Quadrate der Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in den ausgezeichneten Orientierungen [100] und [110] aufgeführt sind. Die Größen $\sqrt{\rho c_{11}}$ und $\sqrt{\rho c'}$ stellen demnach elastische Widerstände für Longitudinalwellen in den Richtungen [100] bzw. [110] dar. Die elastischen Widerstände für Transversalwellen, die sich in den Richtungen [100] und [110] ausbreiten, werden durch $\sqrt{\rho c_{44}}$ und $\sqrt{\rho c''}$ ausgedrückt. Diese vier elastischen Widerstände sind für die nun

Tabelle 1. *Elastische Konstanten von Alkalihalogeniden, gemessen bei 22°C*

	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K	Dichte
LiF	11,35	4,80	6,35	1,43	2,6402
LiCl	4,94	2,26	2,49	3,17	2,0753
LiBr	3,94	1,88	1,91	3,90	3,4703
LiJ	2,85*	1,40*	1,35*	5,30*	—
NaF	9,71	2,43	2,80	2,06	2,8045
NaCl	4,93	1,31	1,275	3,97	2,1641
NaBr	4,02	1,15	0,99	4,75	3,1997
NaJ	3,035	0,90	0,72	6,21	3,6714
KF	6,58	1,49	1,28	3,14	2,5257
KCl	4,08	0,69	0,635	5,50	1,9882
KBr	3,49	0,58	0,51	6,45	2,7505
KJ	2,775	0,47	0,38	8,07	3,1279
RbF	5,59	1,25*	0,91*	3,72*	3,845
RbCl	3,645	0,61	0,475	6,16	2,7985
RbBr	3,185	0,48	0,385	7,25	3,3510
RbJ	2,585	0,375	0,28	9,00	3,5535

* Extrapolierte Werte. Einheiten: c_{ij} in 10^{11} erg/cm³; K in 10^{12} cm³/erg; Dichte in g/cm³.

folgende Diskussion von Wichtigkeit. Die Bedeutung der Konstanten c_{12} wird ersichtlich aus der Querkontraktion Q bei Belastung in Richtung [100]. Es ist $Q = c_{12}/(c_{11} + c_{12})$.

Ein Teil der elastischen Konstanten wurde auch von anderen Autoren bereits mehrmals gemessen. Die hier benutzten Werte sind mit demselben Verfahren gewonnen und daher am ehesten miteinander vergleichbar. Neuere Meßergebnisse an neun Alkalihalogeniden wurden kürzlich von L. BERGMANN² mitgeteilt. Diese Werte stimmen mit den unsrigen sehr gut überein.

Tabelle 2. Verknüpfung elastischer Konstanten mit den Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in den Richtungen [100] und [110]

Es bedeuten: \mathbf{f} Ausbreitungsvektor, \mathbf{x}^0 Verrückungssamplitudenvektor, v Ausbreitungsgeschwindigkeit, c_{ij} elastische Konstanten, ϱ Dichte. Der Index l weist auf reine Longitudinalwellen, der Index t auf reine Transversalwellen hin.

\mathbf{f}	v_l^2	\mathbf{x}_l^0	$v_{t_1}^2$	$\mathbf{x}_{t_1}^0$	$v_{t_2}^2$	$\mathbf{x}_{t_2}^0$
$(k, 0, 0)$	$\frac{c_{11}}{\varrho}$	$(\xi_1^0, 0, 0)$	$\frac{c_{44}}{\varrho}$	$(0, \xi_2^0, \xi_3^0)$	$\frac{c_{44}}{\varrho}$	$(0, \xi_3^0, -\xi_2^0)$
$(k, k, 0) \quad c' = \frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\varrho}$		$(\xi_1^0, \xi_1^0, 0)$	$\frac{c_{44}}{\varrho}$	$(0, 0, \xi_3^0)$	$c'' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2\varrho}$	$(\xi_1^0, -\xi_1^0, 0)$

III. Gesetzmäßigkeiten in den experimentellen Werten

Aus der Tab. 1 lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten des elastischen Verhaltens der Alkalihalogenide erkennen:

1. Die Konstanten c_{11} , c_{12} , c_{44} , sowie c_{44}/c_{11} und damit auch c' und K^{-1} fallen in den Reihen mit festem Kation bzw. Anion und variablem Anion bzw. Kation mit zunehmenden Ionenabständen. Eine Ausnahme hiervon machen die c_{11} -Werte von LiBr und LiJ in den Reihen der Bromide und Jodide. Diese liegen niedriger als die entsprechenden Werte der Na-Salze.

2. Die Verhältnisse c_{44}/c_{11} hängen wesentlich von den Kationen ab. Sie haben bei den Li-, Na-, K- und Rb-Salzen ungefähr die Werte $1/2$, $1/4$, $1/6$ und $1/8$. Das heißt, das elastische Verhalten wird in höherem Maße von den Kationen geprägt als von den Anionen.

3. Die Konstanten der Fluoride liegen auffallend hoch im Vergleich zu denen der Chloride, Bromide und Jodide.

² L. BERGMANN, Die Bestimmung der elastischen Konstanten kubischer Kristalle mittels der Methode der Ultraschall-Elastogramme. Z. Naturforsch. **12a** (1957) 229–233.

4. Die CAUCHY-Relation ($c_{12} = c_{44}$) ist bei keinem Gliede erfüllt. Die Differenzen ($c_{12} - c_{44}$) sind bei den Salzen LiF, LiCl und NaF auf Grund der Fehlerdiskussion sicher negativ, im Gegensatz zu den anderen Alkalihalogeniden.

5. Mit wachsenden Gitterdimensionen nehmen fast durchweg auch die Größen $(c_{12} - c_{44})/c_{11}$ zu.

6. Das abweichende Verhalten der Alkalihalogenide von dem des elastisch isotropen Körpers, bei dem ja $c_{11} = c'$, also $c_{11} = c_{12} + 2c_{44}$ ist, tritt bei den Lithiumsalzen gerade im entgegengesetzten Sinne in Erscheinung als bei den übrigen Gliedern der Reihe. Dort ist nämlich $c_{11} < c_{12} + 2c_{44}$, sonst aber $c_{11} > c_{12} + 2c_{44}$. Der longitudinale elastische Widerstand in Richtung [110] ist also bei den Lithiumsalzen größer als in Richtung [100].

IV. Modellwerte

Die einfache Struktur des NaCl-Typs ermöglicht einen Vergleich mit Federmodellen. Diese können aber lediglich Auskunft über die zu erwartenden Verhältnisse c_{44}/c_{11} geben; denn die theoretische Fixierung der absoluten Konstanten läßt sich nur durch eine wellenmechanische Berechnung der Bindungszustände vornehmen. Für die Federmodelle sind die Hauptbindungsrichtungen entscheidend, die mit den Richtungen maximaler Überlappung der Elektronenhüllen zusammenfallen. Die Überlappung selbst hängt aber wesentlich von den Ionenradienverhältnissen ab, so daß man beim Vergleich mit einfachen Federmodellen nur den Parameter des jeweiligen Ionenradienverhältnisses zu beachten hat. Es interessieren vornehmlich zwei Grenzmodelle:

a) Ein flächenzentriertes kubisches Gitter aus gleichen Bausteinen mit Federbindungen, die nur zwischen nächsten Nachbarn wirken (in Richtung [110]).

b) Ein primitives kubisches Gitter aus gleichen Bausteinen mit Federbindungen zwischen nächsten Nachbarn (in Richtung [100]).

Für das Gitter a) gilt folgende Beziehung³

$$c_{11} = 2c_{12} = 2c_{44}.$$

Am ehesten sind die Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Modelles bei den Lithiumsalzen in der Reihenfolge LiJ, LiBr, LiCl und LiF erfüllt. Das kubisch flächenzentrierte Anionengitter bestimmt die Gitterkonstanten wesentlich, da die Anionenelektronenhüllen sich in

³ Handbuch der Physik (FLÜGGE), VII/1, Kristallphysik 1, Springer, Berlin 1955, G. Leibfried, 201.

[110] wegen des kleinen Ionenradienverhältnisses stark überlappen, in [100] dagegen nur gering. Damit entfallen modellmäßig die Wirkungen nächster Nachbarn des NaCl-Gitters, und es resultiert ein flächenzentriertes Gitter der Anionen, die in erster Näherung wie im Modell a) nur mit Nachbarn erster Sphäre gekoppelt sind. In der Tat beobachtet man nun folgende c_{12}/c_{11} -Werte in der Reihe der Lithiumsalze von LiF bis LiJ: 0,42; 0,46; 0,48; 0,49. In der gleichen Reihenfolge erhält man abnehmende c_{44}/c_{11} -Werte: 0,56; 0,505; 0,485; 0,475. Bei allen übrigen Alkalihalogeniden tritt die Überlappung der Elektronenhüllen in [110] gegenüber der in [100] erheblich zurück. Damit wird verständlich, warum das einfache Federmodell dort nicht mehr am Platze ist.

Eine Erweiterung des Modelles a) durch Hinzunahme einer Federbindung im kubisch flächenzentrierten Gitter zwischen den Nachbarn zweiter Sphäre in Richtung [100] führt zu einer Erhöhung von c_{11} bei unveränderten Konstanten c_{12} und c_{44} . In einem solchen Modell ist also $c_{11} > 2c_{12} = 2c_{44}$. Eine Überlappung der Elektronenhüllen in [100], die mit der in [110] herrschenden vergleichbar ist, hat demnach eine Verringerung von c_{12}/c_{11} und c_{44}/c_{11} zur Folge, wie man es schon bei den Natriumsalzen beobachtet.

Das primitiv kubische Modell b) ist wegen $c_{12} = c_{44} = 0$ instabil. Bei den Kalium- und noch mehr bei den Rubidium-Salzen unterscheiden sich die Elektronenhüllen von Kationen und Anionen weniger als bei den Lithium- und Natrium-Salzen; außerdem ist dort wegen des größeren Ionenradienverhältnisses mit einer viel geringeren Wechselwirkung in Richtung [110] zu rechnen. Dadurch ist eine gewisse Annäherung an die Verhältnisse des Modelles b) gegeben. So wird verständlich, daß die Quotienten c_{12}/c_{11} und c_{44}/c_{11} bei den Kalium- und Rubidium-Salzen so stark abfallen. Zum Beispiel ist bei Rubidiumjodid c_{44}/c_{11} weniger als $1/9$. Bei den Cäsiumhalogeniden außer CsF wirkt sich die abnehmende Stabilität des NaCl-Gitters in der Bevorzugung eines anderen Gittertyps schon bei Zimmertemperatur aus.

Mit Übergangstypen dieser beiden Modelle ist es nunmehr möglich, die vorliegenden experimentellen Ergebnisse in groben Zügen qualitativ zu beschreiben. Die Ausdeutung der absoluten Größen indes kann erst nach einer Bezugnahme auf die speziellen Eigenschaften der Gitterbausteine geschehen. Den hier geschilderten Übergang von Modell a) zu Modell b) bei den Alkalihalogeniden kann man besonders eindrucksvoll an Hand von Elastogrammen des SCHAEFER-BERGMANN-Verfahrens erkennen.

V. Abhängigkeit von den Abständen der Gitterbausteine

In jüngster Zeit wurden ausführliche Besprechungen der bisher vorliegenden theoretischen Arbeiten, die die Berechnung elastischer Konstanten zum Ziele hatten, von BORN und HUANG⁴, LEIBFRIED⁵ und HEARMON⁶ gegeben. Daher kann von einer weiteren Darstellung dieser Entwicklung hier abgesehen werden. Jedoch sei an einige Ergebnisse dieser Arbeiten erinnert. Die Berechnung elastischer Konstanten aus der BORNSchen Gittertheorie ergab, daß der Abstoßungsanteil der einfachen Potentialansätze für das elastische Verhalten weitgehend bestimmend ist. Dies zeigt sich z. B. an den berechneten Kompressibilitäten K . Wählt man nämlich das Abstoßungspotential in Form eines Exponentialtermes oder einer Potenz des Abstandes zweier Ionen r

$$B \cdot \exp(-r/r^*) \text{ bzw. } B \cdot r^{-m},$$

so ergibt sich bei Hinzunahme des außerdem wirksamen COULOMB-Potentials für die Kompressibilität

$$K^{-1} = ae^2(r/r^* - 2)/18r^4 \text{ bzw. } K^{-1} = ae^2(m - 1)/18r^4;$$

hierbei charakterisiert r^* bzw. m die Entfernungsabhängigkeit des Abstoßungspotentials, r ist der Abstand entgegengesetzt geladener benachbarter Ionen im NaCl-Gitter, a die MADELUNGSche Konstante für das NaCl-Gitter und e die Elementarladung.

Schon diese einfache Rechnung läßt erkennen, daß der elastische Widerstand eines Kristalles hauptsächlich in den Richtungen maximaler Überlappung der Elektronenhüllen hervorgerufen wird.

Die Verfeinerung derartiger Rechnungen mit erweiterten Potentialansätzen unter Berücksichtigung von Polarisation und Deformation der Elektronenhüllen führte bisher nicht zu einer ausreichenden Beschreibung der experimentellen Werte. Auch ein wellenmechanisches Näherungsverfahren, nach welchem z. B. LÖWDIN⁷ einige elastische Konstanten der Alkalihalogenide berechnete, ergibt keine befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Besonders enttäuschend muß gerade bei LÖWDIN der viel zu geringe c_{11} -Wert für NaF

⁴ M. BORN and K. HUANG, Dynamical theory of crystal lattices. Oxford, London 1954.

⁵ Handbuch der Physik (FLÜGGE), VII/1, Kristallphysik 1, Springer, Berlin 1955, G. Leibfried, 105ff.

⁶ R. F. S. HEARMON, The elastic constants of anisotropic materials. Phil. Mag. Suppl. 5, Nr. 19 (1956) 323—382.

⁷ P. LÖWDIN, A theoretical investigation into some properties of ionic crystals. Upsala 1948.

angesehen werden, der noch geringer ausfällt als der Wert für NaCl. Dadurch entsteht ein falsches Bild über den qualitativen Verlauf der Konstanten innerhalb der vorliegenden Kristallgruppe.

Um zu einer quantitativen Darstellung der Abhängigkeit der elastischen Konstanten von den Gitterdimensionen zu gelangen, ist es zweckmäßig, eine aus der BORNschen Gittertheorie zu entnehmende Beziehung zwischen den elastischen Größen und der Gitterkonstanten heranzuziehen. Es handelt sich um die elastischen Konstanten der kubischen BRAVAIS-Gitter. Setzt man das Potential zwischen den Gitterbausteinen wieder in Form zweier Potenzterme in r an, also

$$u = -A \cdot r^{-n} + B \cdot r^{-m},$$

so erhält man nach geeigneter Umformung der z. B. bei BORN und HUANG⁸ notierten Formeln folgende Beziehungen:

$$c_{ij} = A \cdot F_{ij} \cdot r^{-n-3} = Q_{ij} \cdot \text{Molgitterenergie/Molvolumen.}$$

Dabei hängen die dimensionslosen Größen F_{ij} bzw. Q_{ij} , die von der Größenordnung eins sind, nicht explizit von r , sondern nur von den Exponenten n und m ab. Die spezielle Form der Darstellung der F_{ij} als Gittersummen ermöglicht näherungsweise eine formale Übertragung der bei den BRAVAIS-Gittern vorliegenden Verhältnisse auf binäre Gitter-Modelle. Versieht man nämlich die einzelnen Glieder der Gittersummen mit beliebigen Gewichten, so bleibt die oben angegebene Abhängigkeit der elastischen Konstanten vom Abstand nächster Nachbarn r erhalten.

Mit dem allzu einfachen Potentialansatz kann natürlich nur ein Teil des wahren Gitterpotentials zur Berechnung der elastischen Konstanten erfaßt werden. Vor allem werden die bei elastischen Deformationen auftretenden nicht-zentralsymmetrischen Kräfte außer Betracht gelassen, welche die im Falle reiner Zentralkräfte gültige CAUCHY-Relation $c_{12} = c_{44}$ aufheben. Die experimentellen Werte zeigen auch zum Teil erhebliche Abweichungen von der CAUCHY-Relation. Diese Abweichungen können als Maß für den nicht-zentralsymmetrischen Anteil der Gitterkräfte angesehen werden. Weitere noch wirk-same Gitterkräfte höherer Ordnung können im Komplex der VAN-DER-WAALS-Kräfte zusammengefaßt werden. Diese Kräfte besitzen vornehmlich Zentralsymmetrie — soweit es sich um Dipol—Dipol-Wechselwirkungen handelt.

⁸ M. BORN and K. HUANG, Dynamical theory of crystal lattices. Oxford, London 1954, S. 150.

Insgesamt sind modellmäßig additive Beiträge zu den elastischen Konstanten aus folgenden Kräften zu erwarten:

a) Zentralkräfte, die mit dem speziellen Potentialansatz zweier Potenzterme erfaßt werden,

b) Gitterkräfte höherer Ordnung, z. B. VAN-DER-WAALS-Kräfte, die vor allem aus der dynamischen Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen der Gitterbausteine resultieren,

c) nicht-zentralsymmetrische Kräfte, die hauptsächlich aus der Richtungsbevorzugung der Bindungszustände der Elektronen hervorgehen.

Innerhalb einer isotypen Kristallreihe müssen die einzelnen Beiträge einen gewissen gesetzmäßigen Gang aufweisen. Wegen der Additivität dieser Beiträge wird eine Gesetzmäßigkeit auch in den F_{ij} -Werten auftreten, die sich nach Wahl eines geeigneten Potentialansatzes gemäß a) aus den gemessenen elastischen Konstanten berechnen lassen. Im folgenden wird es vorgezogen, die elastischen Eigenschaften der Alkalihalogenide an Hand der aus den experimentellen Daten berechneten F_{ij} -Werte zu diskutieren mit der Annahme $n = 1$ (COULOMB-Potential). Diese effektiven Werte seien mit \overline{F}_{ij} bezeichnet; für sie gilt:

$$\overline{F}_{ij} = c_{ij} \cdot r^4 \cdot e^{-2};$$

dabei ist e die Elementarladung. Die so definierten effektiven \overline{F} -Werte enthalten summarisch alle Beiträge der Gitterkräfte. Ferner haben sie einen gleichsinnigen Verlauf mit den Abstoßungsexponenten m .

In Tab. 3 sind u. a. die berechneten \overline{F}_{11} -Werte aufgeführt. Ferner ist in Abb. 1 eine graphische Darstellung der c_{11} -Werte in Abhängigkeit von den Gitterkonstanten gegeben. Mit Hilfe der eingezeichneten Kurve $c = e^2 \cdot r^{-4}$ kann man das Verhalten der \overline{F}_{11} -Werte leicht übersehen. Es treten folgende Gesetzmäßigkeiten hervor: Die \overline{F}_{11} -Werte nehmen in den Reihen mit festem Kation bzw. Anion und variablem Partner mit wachsender Gitterkonstante zu im Gegensatz zum Verhalten der c_{11} -Werte (Tab. 1). Dabei variieren die \overline{F}_{11} -Werte nur von ca. 0,8 bei LiF bis 2,05 bei RbJ. Besonders gering sind die \overline{F}_{11} -Werte bei den Fluoriden.

Der hier aufgefundene Gang der \overline{F}_{11} -Werte liefert einen Hinweis auf eine gesetzmäßige Abhängigkeit von den Ausdehnungseigenschaften der Ionen, die gleichsinnig verlaufen. Die geringe Variabilität bringt zum Ausdruck, daß die r -Abhängigkeit der elastischen Konstanten bei den Alkalihalogeniden im wesentlichen durch den Faktor r^{-4} zu beschreiben ist. Schließlich erwecken die kleinen Werte bei den Fluoriden

die Vorstellung eines Zusammenhanges mit der Raumbeanspruchung und Deformierbarkeit der Ionen, die ja in der Reihe der Anionen beim Fluorion am geringsten ist. Dies soll nun im folgenden genauer ausgeführt werden.

Tabelle 3. *Hilfsgrößen zur Diskussion der Abhängigkeit der elastischen Konstanten von den Gitterdistanzen*

$$c_{12}^+ = 0,37 \cdot e^2/r^4 \cdot \text{Einheit der } c_{ij} : 10^{11} \text{ erg/cm}^3$$

	\overline{F}_{11}	$\frac{c'}{c_{11}}$	c'	c_{12}^+	$(c_{12}-c_{44})$
LiF	0,808	1,27	14,43	5,21	— 1,55
LiCl	0,933	1,23	6,09	1,96	— 0,23
LiBr	0,975	1,22	4,82	1,49	— 0,03
LiJ	1,00	1,215	3,47	1,05	0,05
NaF	1,212	0,915	8,87	2,96	— 0,37
NaCl	1,351	0,895	4,40	1,35	0,04
NaBr	1,390	0,89	3,575	1,07	0,16
NaJ	1,443	0,885	2,688	0,78	0,18
KF	1,455	0,81	5,31	1,67	0,21
KCl	1,731	0,74	3,02	0,87	0,06
KBr	1,792	0,73	2,55	0,72	0,07
KJ	1,871	0,72	2,00	0,55	0,09
RbF	1,52	0,775	4,33	1,36	0,34
RbCl	1,869	0,715	2,602	0,72	0,14
RbBr	1,949	0,69	2,21	0,60	0,09
RbJ	2,042	0,68	1,76	0,47	0,09

Eine Analyse der Beeinflussung der \overline{F}_{11} -Werte durch Gitterbau und Ioneneigenschaften führt zu diesen Vorstellungen: Wie sich schon bei der Besprechung des Federmodelles eines kubisch flächenzentrierten Gitters herausstellte, ist eine Zunahme von c_{11} dann zu erwarten, wenn außer der Überlappung der Elektronenhüllen in [110] auch eine Überlappung in [100] eintritt. Daher müssen auch die \overline{F}_{11} -Werte mit zunehmender Überlappung in [100] wachsen. Bei höherer Deformierbarkeit der Elektronenhüllen kommt es zu einer Annäherung der weniger kompressiblen inneren Teile vor allem in [100], so daß mit zunehmender Deformierbarkeit der Elektronenhüllen von Kation und Anion wegen des größeren effektiven Abstoßungsexponenten höhere c_{11} -Werte resultieren müssen.

Die geometrische Wirksamkeit besonders kleiner Ionenradienverhältnisse liegt in einer Verringerung der F_{11} -Werte aus den oben angeführten Gründen: Es ist mit einer starken Überlappung der

Elektronenhüllen der größeren Ionen in [110] zu rechnen. Die Deformierbarkeit arbeitet allerdings diesem Effekt in einzelnen Fällen (LiJ und NaJ) etwas entgegen; dies äußert sich darin, daß sich die \bar{F}_{11} -Werte der Bromide und Jodide nicht erheblich unterscheiden. Weitere Gitterkräfte, die durch die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenhüllen entstehen, wie z. B. die VAN-DER-WAALS-Kräfte, bewirken ebenfalls eine Erhöhung der \bar{F}_{11} -Werte besonders dann, wenn die Überlappung in [110] gering ist.

Damit wird nun der Verlauf der experimentell gefundenen Werte verständlich. Die Zunahme der \bar{F}_{11} -Werte in den Reihen mit festem Kation bzw. Anion mit wachsender Gitterkonstanten ist in erster Linie als ein Einfluß der Elektronenhüllendeformierbarkeit aufzufassen. Diese ist natürlich nicht identisch mit der Polarisierbarkeit der im Kristall gebundenen Ionen, die man aus optischen Daten zu berechnen pflegt. Es besteht aber ein Zusammenhang zwischen der Summe der Polarisierbarkeiten von Anion und Kation und der Gesamtdeformierbarkeit des Elektronengebäudes im Kristall in Form eines gleich-

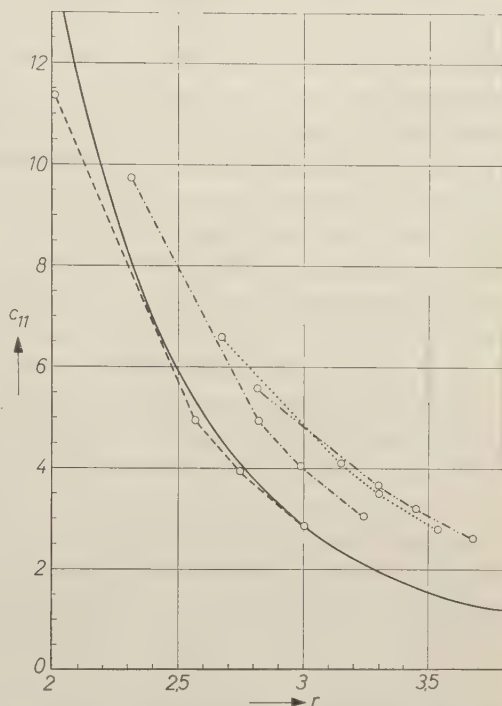


Abb. 1. Darstellung der elastischen Konstanten c_{11} in Abhängigkeit von den Ionenabständen r . Abszisse: r in 10^{-8} cm.

Ordinate: c_{11} in 10^{11} erg/cm³

— — — Li-Salze; — · — · — Na-Salze;

· · · · K-Salze; — — — — Rb-Salze;

———— e^2/r^4

sinnigen Verlaufes beider Größen. Die relativ geringen Werte der Fluoride müssen als Ausdruck der kleinen Deformierbarkeit des Fluorions aufgefaßt werden, durch welche vor allem die aus der Wechselwirkung der Elektronenhüllen zu erwartenden Zusatzkräfte, z. B. VAN-DER-WAALS-Kräfte, zurücktreten. Als Maß der Überlappung in [110] kann die Größe c'/c_{11} dienen. Wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, fallen auch

diese Werte in den Reihen mit festem Kation oder Anion ausnahmslos mit wachsenden Ionenabständen. Damit ist gezeigt, daß der Einfluß der Überlappung in [110] in derselben Reihenfolge abnimmt. Alle weiteren Eigenschaften der F_{11} -Werte lassen sich zwanglos in die oben geschilderten Vorstellungen einordnen.

In ähnlicher Weise können auch die Verhältnisse bei den beiden anderen elastischen Konstanten c_{12} und c_{44} geklärt werden. Für die Konstante c_{12} hat WASASTJERNA⁹ aus der BORNschen Gittertheorie die Beziehung $c_{12} = 0,37 \cdot e^2 \cdot r^{-4}$ abgeleitet, die für den Fall beliebigen kugelsymmetrischen Potentials, dessen Abstoßungskomponente nur auf nächste Nachbarn wirkt, berechnet wurde. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 3 aufgenommen. Sie liegen außer bei LiCl, LiBr, LiJ, NaBr und NaJ über den experimentellen Werten. Die Abweichungen betragen durchweg weniger als 25%. Die höheren experimentellen Werte bei den genannten fünf Salzen sind aus der Diskussion der Federmodelle, die im kubisch flächenzentrierten Modell besonders hohe c_{12}/c_{11} und c_{44}/c_{11} liefern, leicht zu verstehen.

Da die Abweichungen von der CAUCHY-Relation bei den Alkalihalogeniden relativ gering sind, muß man annehmen, daß die nicht-zentralsymmetrischen Gitterkräfte für die Bindungsverhältnisse dieser Salze eine untergeordnete Rolle spielen. Die Differenzen ($c_{12} - c_{44}$) erlauben wegen der durch die experimentellen Fehler bedingten Unsicherheit nur eine qualitative Diskussion. Zunächst sei dargelegt, welche Einflüsse zu einer Erhöhung von c_{12} bzw. c_{44} führen. Die Konstante c_{12} ist vornehmlich gekoppelt mit der Querkontraktion Q bei Belastung in [100]. Es gilt $Q = c_{12}/(c_{11} + c_{12})$. Mit der Erhöhung der Deformierbarkeit der Ionen wird auch die Querkontraktion zunehmen, so daß man in diesem Sinne auch ein Zunehmen von ($c_{12} - c_{44}$) erwarten muß. Es zeigt sich nun, daß die Salze mit geringster Gesamtdeformierbarkeit der Elektronenhüllen, nämlich LiF, LiCl und NaF eine negative Differenz ($c_{12} - c_{44}$) haben.

Der Widerstand c_{44} gegen eine Schubbeanspruchung in Richtung der Würfelkanten wird beim NaCl-Gitter in den [110]-Richtungen erzeugt. Ist die Überlappung der Elektronenhüllen in diesen Richtungen groß, so sind auch starke nicht-zentralsymmetrische Kräfte in

⁹ J. A. WASASTJERNA, Zur atomistischen Theorie der Kompressibilität. Comm. soc. sc. fenn. phys. math. VIII, 8 (1935) 1–15. Über die elastischen Konstanten der Alkalihalogenide. Comm. soc. sc. fenn. phys. math. VIII 9, (1935) 1–9. The forces acting between atoms and ions and the elastic properties of crystals. Comm. soc. sc. fenn. phys. math. VIII, 20 (1936) 1–24.

denselben Richtungen zu erwarten, die dann einen relativ hohen Schubwiderstand c_{44} erzeugen. Auch diese Erscheinung kommt in den negativen $(c_{12} - c_{44})$ -Werten zum Ausdruck. Bei LiBr und LiJ fallen diese Differenzen viel kleiner aus wegen der bereits besprochenen Gültigkeit eines kubisch flächenzentrierten Federmodelles, bei dem ja $c_{12} = c_{44}$ ist. In diesem Zusammenhang kann auf eine Bestätigung der hier vorgebrachten Überlegungen bei anderen Kristallgruppen hingewiesen werden. Der außerordentlich seltene Fall negativer $(c_{12} - c_{44})$ -Werte ist z. B. bei den Kristallen, die dem Diamant-Typus angehören, ebenso wie bei LiF, LiCl und NaF gegeben. Es handelt sich um Diamant, Silizium und Germanium. Auch bei diesen Kristallen hat man wegen der in den [110]-Richtungen sich erstreckenden gewinkelten Ketten einen erhöhten Schubmodul c_{44} zu erwarten. Ergänzend ist noch zu bemerken, daß die elastischen Eigenschaften der Diamantgruppe ganz analogen Gesetzmäßigkeiten unterliegen wie die der Alkalihalogenide.

Mit Hilfe der oben geschilderten Wirkungen der nicht-zentral-symmetrischen Kräfte bei erhöhter Deformierbarkeit der Elektronenhüllen und deren Überlappung in den [110]-Richtungen ist wenigstens eine qualitative Erklärung für die beobachteten Abweichungen von der CAUCHY-Relation gefunden.

Eine theoretische Arbeit über die CAUCHY-Relation bei den Alkalihalogeniden wurde von HERPIN¹⁰ vorgelegt. HERPIN berücksichtigt bei der gitterdynamischen Berechnung auch die Polarisationskräfte und erhält das Ergebnis, daß durch Quadrupolkopplungen der Ionen eine Abweichung von der CAUCHY-Relation eintreten muß, wohingegen die Dipolkräfte ohne Einfluß bleiben. Die Näherungsrechnung ergibt $c_{12} - c_{44} = 1,19 \cdot (a_-^2 E_{i-} - a_+^2 E_{i+})/r^3$; dabei bedeuten a_- und a_+ die Ionenpolarisierbarkeiten, E_{i-} und E_{i+} die Ionisierungsenergien der Ionen. Die Temperatureinflüsse sind nicht berücksichtigt. Die von HERPIN zur Prüfung seiner Formel an einigen Alkalihalogeniden benutzten experimentellen Werte stammen aus älteren Arbeiten. HERPIN kam dabei zur Meinung, sein Näherungsverfahren gebe eine befriedigende Beschreibung des experimentellen Sachverhaltes. Die Prüfung der Formel an allen 16 Alkalihalogeniden vom NaCl-Typus mit den verbesserten Meßwerten zeigt aber, daß die Formel die Werte $(c_{12} - c_{44})$ nicht einmal qualitativ wiedergibt.

¹⁰ A. HERPIN, Les forces de polarisabilité dans les cristaux. J. Physique Rad. **14** (1953) 611–620.

Die Brauchbarkeit der hier entwickelten Vorstellungen bezüglich der Abhängigkeit der F -Werte von den Ioneneigenschaften möge noch an drei Beispielen erläutert werden:

1. Magnesiumoxyd: Bei gleichartiger Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen von LiF und MgO müßte \overline{F}_{11} von MgO wegen der doppelten Ionenladung viermal so groß sein wie der entsprechende Wert für LiF. Man käme damit zu einem c_{11} für MgO von etwa $38 \cdot 10^{11}$ erg/cm³. Wegen der stärkeren Überlappung der Elektronenhüllen bei MgO in [110] gegenüber LiF ist bei ersterem ein geringerer Wert für c_{11} vorauszusehen. In Übereinstimmung damit ist der von DURAND¹¹ gemessene Wert von ca. $29 \cdot 10^{11}$ erg/cm³. Aus denselben Gründen ist auch damit zu rechnen, daß der Quotient $(c_{44} - c_{12})/c_{11}$ bei MgO größer ausfällt als bei LiF. Man findet für LiF 0,136 und 0,23 für MgO (Tab. 4).

2. Silberchlorid und Silberbromid: Auch diese beiden Substanzen kristallisieren im NaCl-Gitter. Die Gitterkonstanten unterscheiden sich nur wenig von denen des NaCl bzw. NaBr. Bei gleichen \overline{F}_{11} -Werten für die Natrium- und Silber-Salze würde man folgende Konstanten c_{11} erhalten:

$$\text{AgCl: ca. } 5,3 \cdot 10^{11} \text{ erg/cm}^3; \text{ AgBr: ca. } 4,6 \cdot 10^{11} \text{ erg/cm}^3.$$

Da aber die Deformierbarkeit des Silber-Ions größer ist als die des Natrium-Ions, sollte der wirkliche Wert etwas höher liegen. Dies trifft auch zu, wie aus den Messungen von ARENBERG¹² an AgCl und TANNHAUSER¹³ an AgBr hervorgeht (Tab. 4). Außerdem ist nach den obigen Darlegungen damit zu rechnen, daß die $(c_{12} - c_{44})$ -Werte bei den Silber-Salzen größer ausfallen als bei den Natrium-Salzen. Auch dies wird experimentell bestätigt.

3. Kaliumcyanid: Die Wirksamkeit asymmetrischer Bausteine auf die elastischen Konstanten wird am Beispiel des Kaliumcyanides deutlich. KCN kristallisiert in einem modifizierten NaCl-Gitter (F_1 -Typ), in welchem die Kalium-Ionen ein flächenzentriertes Gitter besetzen, und die CN-Ionen die Oktaeder-Lücken desselben einnehmen. Dabei sind die Achsen der CN-Ionen nach den Richtungen [111]

¹¹ M. A. DURAND, The temperature variation of the elastic moduli of NaCl, KCl and MgO. Physic. Rev. [2] **50** (1936) 449–455.

¹² D. L. ARENBERG, Determination of elastic constants in single crystals with special reference to silver chloride. J. Appl. Physics **21** (1950) 941–942.

¹³ D. S. TANNHAUSER, L. J. BRUNER and A. W. LAWSON, Temperature variation of the elastic constants of AgBr. Physic. Rev. [2] **102** (1956) 1276 bis 1281.

orientiert. Die Gitterkonstante von KCN ist 6,55. Daher wäre bei gleichem \overline{F}_{11} -Wert wie bei KBr, das eine Gitterkonstante von ca. 6,60 besitzt, ein c_{11} -Wert von etwa $3,5 \cdot 10^{11}$ erg/cm³ zu erwarten. Die vom Verfasser gemessenen Konstanten sind ebenfalls in Tab. 4 angegeben¹⁴; c_{11} ist nur $1,94 \cdot 10^{11}$ erg/cm³, aber auch c_{44} liegt mit 0,15 weit unter dem Wert für KBr. Dagegen ist die Konstante c_{12} , die ja mit der Querkontraktion bei Belastung in Richtung [100] verknüpft ist, mehr als doppelt so hoch wie bei KBr. Lediglich die Kompressibilität stimmt mit der von KBr annähernd überein.

Zieht man noch andere isotrope Eigenschaften heran, so zeigt sich, daß das isotrope Verhalten durch die Asymmetrie der Anionen kaum beeinflusst wird. Dagegen resultiert aus der relativ sperrigen Anordnung der asymmetrischen Anionen eine Bindungslockerung im Vergleich zu den Alkalihalogeniden. Die Folge hiervon sind die relativ niedrigen Werte für c_{11} und c_{44} . Die außerordentlich hohe Querkontraktion bei Belastung in Richtung [100] läßt sich ebenfalls aus der Asymmetrie der Anionen verstehen. Eine derartige Bindungslockerung muß wegen der Orientierung und Ausdehnung der CN-Ionen in den [111]-Richtungen eintreten. Der longitudinale elastische Widerstand in den [111]-Richtungen ist auch bei KCN relativ größer als bei den Kaliumhalogeniden. Die ganz erhebliche Abweichung von der CAUCHY-Relation ($c_{12} \approx 8c_{44}$) unterstreicht schließlich die Anwesenheit nicht-zentralsymmetrischer Kräfte besonders eindrucksvoll.

Als besonders bemerkenswert muß noch das eigenartige Verhalten der Größe $(c_{12} + c_{44})/2$ hervorgehoben werden. Es zeigt sich nämlich, daß auch bei den Substanzen mit sehr großer Abweichung von der CAUCHY-Relation — wie z. B. AgCl, AgBr und KCN — das arithmetische Mittel von c_{12} und c_{44} nur wenig vom Wert der WASASTJERNASchen Formel $0,37 \cdot e^2/r^4$ abweicht. Es scheint also eine Gesetzmäßigkeit der Art vorzuliegen, daß eine durch spezielle Eigenschaften gewisser

Tabelle 4. *Elastische Konstanten von MgO, AgCl, AgBr und KCN für ca. 22° C*
Einheit 10^{11} erg/cm³

	c_{11}	c_{12}	c_{44}
MgO	28,9	8,8	15,5
AgCl	6	3,62	0,6
AgBr	5,63	3,37	0,72
KCN	1,94	1,18	0,15

¹⁴ S. HAUSSÜHL, Elastische Konstanten von Kaliumcyanid. Naturwiss. 44 (1957) 325.

Gitterbausteine geforderte Erhöhung von c_{12} eine entsprechende Verringerung von c_{44} im Gefolge hat [unter Wahrung der Beziehung $(c_{12} + c_{44})/2 \approx 0,37 \cdot c^2/r^4$].

Zusammenfassend ergibt sich aus den obigen Betrachtungen, daß das elastische Verhalten der hier vorliegenden Kristalle im wesentlichen durch Kräfte geprägt wird, die ihren Ursprung in den speziellen Ausdehnungs- und Deformations-Eigenschaften der Elektronenhüllen der Gitterbausteine haben. Von besonderer Bedeutung sind die Gitterdistanzen und die Anisotropie der Überlappung der Elektronenhüllen. Diese Anisotropie wird vor allem vom Ionenradienverhältnis diktiert. Ins Spiel dieser Kräfte gelangen aber noch die zum Teil nicht-zentralsymmetrischen Zusatzkomponenten, die aus der Deformierbarkeit der Elektronenhüllen entspringen. Die Gültigkeit der hier dargelegten Vorstellungen tritt auch an anderen isotypen Kristallreihen zu Tage. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten im elastischen Verhalten erlauben es, Schlüsse über Struktur- und Bindungs-Verhältnisse in Kristallen zu ziehen.

VI. Beziehungen zwischen Elastizität und anderen physikalischen Eigenschaften

Im allgemeinen bestehen zwischen beliebigen Eigenschaften einer isotypen Reihe von Kristallen gewisse Relationen, da jede Eigenschaft für sich einen gesetzmäßigen Gang befolgt. Eine vollständige Darstellung dieser vielseitigen Beziehungen kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Vielmehr sollen nur kurz einige bemerkenswerte Tatsachen herausgestellt werden, die von allgemeinerem kristallphysikalischem Interesse sind. Vom geometrisch-energetischen Blickpunkt wird man unter Beachtung der Ergebnisse einfachster Modellrechnungen in folgenden Paaren von Größen gleichsinnige Verläufe erwarten:

1. Reziproke elastische Konstanten — Molvolumen (und damit zusammenhängende energetische und thermodynamische Größen).
2. Schubwiderstände — Härte (und Sprödigkeit) im Sinne einer der herkömmlichen Meßvorschriften.
3. Reziproke Schubwiderstände — Plastizität.

Die unter 1. zusammengefaßten Beziehungen gehen aus der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Abhängigkeit der elastischen Konstanten von den Gitterdistanzen hervor.

Der in 2. und 3. genannte Zusammenhang zwischen Elastizität und Festigkeitseigenschaften findet sich experimentell auch bei anderen isotypen Kristallarten bestätigt (z. B. Alaungruppe, Diamantgruppe).

In der Festigkeitstheorie wird in neuerer Zeit die Kinematik der Versetzungsstrukturen, die ja bezüglich ihrer energetischen Seite mit den Schubwiderständen aufs engste verknüpft sind, in den Vordergrund gestellt. Und zwar sind die zur Bildung von Versetzungen erforderlichen Energien im wesentlichen den Schubwiderständen proportional, wie aus einfachen Modellrechnungen hervorgeht¹⁵. Die Kenntnis der elastischen Eigenschaften gewährt bei Beachtung der gittergeometrisch bedingten Versetzungskinetik einen Zugang zum Verständnis der mechanischen Festigkeitseigenschaften.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die plastischen Eigenschaften offenbar auch beim Wachstum des Realkristalles eine wichtige Rolle spielen. Die infolge von Baufehlern auftretenden Spannungen am wachsenden Kristallkörper können nach Maßgabe der möglichen Versetzungsmechanismen ausgeglichen werden. In einer großen Zahl von Kristallzüchtexperimenten an vielerlei Substanzen — aus Lösung wie auch aus der Schmelze — konnte der Verfasser feststellen, daß Kristalle mit kleinen Schubwiderständen am wenigsten zur Bildung von groben makroskopischen Baufehlern wie Rissen, Sprüngen, Trübungen und Einschlüssen neigen. Es ist anzunehmen, daß hier tatsächlich die Wirksamkeit der mit den Schubwiderständen verknüpften Versetzungen zum Ausdruck kommt.

Zum Abschluß sei noch ein Beispiel erwähnt: der Zusammenhang zwischen Elastizität und Dielektrizität bei den Alkalihalogeniden. Die dielektrischen Konstanten (DK) wurden vom Verfasser bestimmt¹⁶. Die damit berechneten Molpolarisationen MP zeigen den gleichen Verlauf wie die \bar{F}_{11} -Werte. Wichtiger als diese Beziehung ist aber die Tatsache, daß bei den Alkalihalogeniden die Produkte $c_{11} \cdot MP$ nahezu konstant sind, etwa $8,5 \cdot 10^{12}$ erg. Aber auch die reziproken Kompressibilitäten K^{-1} bilden mit den Molpolarisationen fast konstante Produkte $K^{-1} \cdot MP$ von etwa $4,5 \cdot 10^{12}$ erg. Die Abweichungen von diesen Werten betragen in allen Fällen weniger als 15%. Da mit wachsender Deformationsverfestigung die Dielektrizitätskonstanten abnehmen, die \bar{F}_{11} -Werte zunehmen, ist es verständlich, daß die genannten Produkte bei den Alkalihalogeniden so wenig variieren. Derartige Beziehungen können mit besonderem Vorteil beim Vergleich physikalischer Eigenschaften strukturverwandter Kristalle benutzt werden.

¹⁵ Handbuch der Physik (FLÜGGE), VII/1, Kristallphysik 1, Springer, Berlin 1955, A. SEEGER, 533ff.

¹⁶ S. HAUSSÜHL, Das dielektrische Verhalten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus. Z. Naturforsch. 12a (1957) 445—447.

Der Verfasser fühlt sich seinem inzwischen verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. SPANGENBERG, für viele anregende Diskussionen sehr dankbar verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. R. MOSEBACH sei für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes bestens gedankt.

Mineralogisches Institut der Universität Tübingen

Buchbesprechungen

World Directory of Crystallographers. Compiled by WILLIAM PARRISH, Philips Laboratories, Irvington-on-Hudson, New York 1957. XVI + 79 Seiten. Format 8°. Broschiert \$ 1.50.

Das Büchlein enthält kurze Angaben (Name, Titel, Fach, Datum der Erlangung des höchsten akademischen Grades, Anschrift und Hauptarbeitsgebiete) von 2260 Kristallographen aus 54 Staaten. Bei diesem ersten Versuch, einen Überblick über die Gesamtheit der Kristallographen zu gewinnen, konnte es nicht ausbleiben, daß die Angaben und der erfaßte Kreis noch etwas uneinheitlich sind. Bei den nicht-englischen Forschern kommt noch hinzu, daß die Angaben z. T. in der Landessprache, z. T. englisch abgefaßt sind, was mit der Gestaltung der Fragebogen zusammenhängt, in denen einzelne Fragen durch Unterstreichung des englischen Textes zu beantworten waren. Es wird Sache der Landesorganisationen sein, die Schönheitsfehler und die zahlreichen Druckfehler bei einer Neuauflage zu bereinigen.

Die Einleitung enthält neben Erläuterungen die statistische Auswertung der Angaben.

Das Heft kann gegen Einsendung von \$ 1.50 vom Polycrystal Book Service, 84 Livingston St., Brooklyn 1, New York, U.S.A., bezogen werden.

A. GUINIER, Théorie et technique de la radiocristallographie, 2^e édition. Dunod, Paris 1956. XVIII + 736 Seiten und 345 Abbildungen im Text. Format 8°. Ganzleinen, Preis 9.500 F.

Die zweite Ausgabe der „Radiocristallographie“ hat im Vergleich zur ersten, 1945 erschienenen mehr als doppelt soviel Seiten und Abbildungen und müßte schon aus diesem Grund als ein im wesentlichen neues Buch angesprochen werden. Beiden Ausgaben gemeinsam ist ihre Aufgabe, weniger den eigentlichen Strukturforschern als Vertretern verwandter Gebiete, vor allem der Metallkunde, der Chemie, der Physik fester Körper als Anleitung zu röntgenographischen Arbeiten zu dienen. Dieser Zweck wird noch dadurch unterstrichen, daß die vollständige Strukturanalyse vom Verf. absichtlich nicht ins Einzelne gehend behandelt wird.

Die ersten beiden Teile (drei Kapitel, 158 Seiten) sind den Röntgenstrahlen, den Kristallgittern und der Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen an Kristallen gewidmet; das Niveau entspricht dem eines durchschnittlichen guten Lehrbuchs. Ausführlicher sind im dritten Teil (drei Kapitel, 146 Seiten) die experimentellen Methoden und im vierten (drei Kapitel, 93 Seiten) Texturuntersuchungen, qualitative Röntgenanalyse, Verwertung von Präzisionsmessungen

der Gitterkonstanten und Spannungsmessungen behandelt. Beim fünften, letzten Teil, der Beugung von Röntgenstrahlen an unvollkommenen oder gestörten Kristallen und amorphen Substanzen (vier Kapitel, 229 Seiten) nimmt das Buch Handbuch-Charakter an. Genannt seien in Stichworten: Beugung durch statistisch homogene Körper, insbesondere Gläser, Beugung an sehr kleinen Kristallen (Kristallitgröße, Rückschlüsse auf die Kristallitgestalt), Wärmebewegung, Gitterdeformationen, Mischkristalle, Parakristalle. Dank diesem Teil verdient das Buch auch außerhalb des Sprachbereichs weite Verbreitung.

In einem Anhang ist kurz die stereographische Projektion und ausführlich die FOURIER-Transformation erläutert. Den Abschluß bilden Tafeln physikalischer Daten der chemischen Elemente, sowie der zur Strukturbestimmung notwendigen Größen (Atomformfaktoren, Wellenlängen der charakteristischen Strahlungen und Absorptionskanten, Absorptionskoeffizienten, Indexquadratsummen und Netzebenenabstände der einfachen, innen- und allseitig-flächen-zentrierten kubischen Gitter und des Diamantgitters).

Die Ausstattung (Abbildungen, Druck, Papier) ist recht gut.

G. Menzer

Verformung und Fließen des Festkörpers — Deformation and Flow of Solids.

Herausgegeben von R. GRAMMEL. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956. XII + 324 Seiten mit 188 Abbildungen im Text, Format 8°, Ganzleinen, Preis 37,50 DM.

Das Buch enthält die Texte von Vorträgen, die während eines von der Internationalen Union für theoretische und angewandte Mechanik in der Zeit vom 26. bis 30. September 1955 in Madrid veranstalteten Kolloquiums über Verformung und Fließen der Festkörper gehalten wurden, nebst den dazugehörigen Diskussionsbemerkungen. Die Titel der Vorträge sind: G. I. TAYLOR, Strains in crystalline aggregate; B. JAOUË, Influence des joints intergranulaires sur l'écroutissage des métaux; G. LEIBFRIED, Versetzungen und Gittertheorie; A. H. COTTRELL, Dislocations in crystals; N. F. MOTT, Theories of fracture in metals; JOHN R. LOW jr., Dislocations and brittle fracture in metals; F. C. FRANK, The origin of dislocations in crystals grown from the melt; H. G. VAN BUEREN, Magnetoresistivity of plastically deformed metals; A. SEEGER, Neuere mathematische Methoden und physikalische Ergebnisse zur Kristallplastizität; C. CRUSSARD, J. PLATEAU et Y. MORILLON, Les mécanismes de rupture des métaux; E. H. LEE, Wave propagation in anelastic materials; F. TEISSIER DU CROS, La structure feuilletée des joints dans les métaux; P. G. HODGE jr., The theory of piecewise linear isotropic plasticity; M. VELASCO DE PANDO, Nueva teoría de la plasticidad; H. G. HOPKINS, The theory of deformation of non-hardening rigid-plastic plates under transverse load; H. AROESTE, Theory of melting and yield strength; H. KAUDERER, Ein nichtlineares Elastizitätsgesetz; Aufbau und Anwendungsmöglichkeiten; M. REINER, Second order effects in infinitesimal elasticity; L. R. G. TRELOAR, Large elastic deformations in rubberlike materials; M. S. PLESSET, On physical effects in cavitation damage;

ENRICO VOLTERRA, Some applications of the method of "Internal Constrains" to dynamic problems; M. A. BIOT, Variational and LAGRANGIAN methods in viscoelasticity; H. LE BOITEUX, Viscosité et déformations irréversibles; F. SCHULTZ-GRUNOW, Viskosität und Zeitwirkungen im nichtlinearen Bereich; I. A. ODING und W. W. BURDUKSKI, Der Beschädigungsprozeß in Metallen beim Kriechen; J. G. OLDROYD, The effect of small viscous inclusions on the mechanical properties of an elastic solid; W. P. MASON, Dislocation relaxations in metals and single crystal quartz.

Menzer

Handbuch der Physik — Encyclopedia of Physics. Herausgegeben von S. FLÜGGE. Band XXXII: Strukturforschung. VII+663 Seiten mit 373 Abbildungen im Text, Format Gr.-8°. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. Ganzleinen, Preis 144,— DM.

Der 32. Band des Handbuchs für Physik weist die folgenden Kapitel auf: A. GUINIER et G. VON ELLER, Les méthodes expérimentales des détermination de structures cristallines par rayons X; J. BOUMAN, Theoretical principles of structural research by X-rays; G. FOURNET, Etude de la structure des fluides et des substances amorphes au moyen de la diffusion des rayons X; W. W. BEEMAN, P. KAESBERG, J. W. ANDEREGG, Size of particles and lattice defects; H. RAETHER, Elektroneninterferenzen; G. R. RINGO, Neutron diffraction and interference.

Wie im ersten Teil des Bandes VII (s. Besprechung in dieser Zeitschr. 107, 335) sind auch die hier genannten Beiträge ausgezeichnete Monographien einzelner Gebiete der Kristallkunde. Es wird alles Wesentliche, und zwar meist recht ausführlich, aus der Sicht von heute und nicht ohne subjektive Note der Verfasser gebracht. Dabei konnten kleine Überschneidungen der Artikelinhalte und Wiederholungen nicht ganz vermieden werden. Die vollständige Erfassung der bisherigen, einschließlich der älteren, Arbeiten wurde nicht angestrebt; die Anzahl der Zitate ist dementsprechend verhältnismäßig gering. Damit wurde auf eine Hauptaufgabe eines *Handbuchs* verzichtet, die darin besteht, den Leser darüber zu informieren, was auf dem ihn interessierenden Gebiet bereits geleistet ist. Vielleicht ist jedoch diese Aufgabe bei der ständig beschleunigten Zunahme neuer Forschungsergebnisse gar nicht mehr im Rahmen seiner Buchreihe, sondern nur noch in Form von Kartotheken möglich.

Für eine rasche Orientierung über ein Teilgebiet oder für die Einführung in eine Methode ist die Zusammenfassung aller Disziplinen der Physik und verwandter Wissenszweige in einem einzigen Sammelwerk allerdings von unschätzbarem Wert.

Menzer

Berichtigungen

In der Arbeit von H. SAALFELD und H. JAGODZINSKI, Die Entmischung Al_2O_3 -übersättigter Mg - Al -Spinelle, Band 109, S. 103, 3. Zeile von unten, und S. 105, 2. Zeile, ist $\beta = 100^\circ 46'$ statt $110^\circ 46'$ zu setzen.

Die gleiche Korrektur ist in der Arbeit von H. JAGODZINSKI, Die Bestimmung einer bei der Entmischung Al_2O_3 -übersättigter Mg - Al -Spinelle auftretenden Zwischenstruktur, Band 109, S. 388, drittletzte Zeile des Abstracts, und S. 389, drittletzte Zeile der Zusammenfassung, sowie auf S. 390, 7. Zeile von unten, durchzuführen. Auf S. 391, 5. Zeile, soll es in der ersten Gleichung $\frac{2}{3 + 2\Delta} a_{3s}$ statt $\frac{3}{3 + 2\Delta} a_{3s}$ heißen.

Die Kristall- und Molekülstruktur von Erythralin-Hydrobromid, $C_{18}H_{19}O_3N \cdot HBr^*$

Von W. NOWACKI und G. F. BONSMMA

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. September 1957)

Abstract

The constitution of the curare-alkaloid erythraline ($C_{18}H_{19}O_3N$) was found entirely by means of X-ray crystallography (determination of the crystal structure of the hydrobromide). The lattice constants are $a = 13,38$, $b = 10,48$, $c = 11,69$ Å (all $\pm 0,02$ Å), space group $D_2^4 - P2_12_12_1$, $n = 4$ molecules per unit cell. PATTERSON projections // a , b and c yielded the position of the Br atoms, which were refined by FOURIER projections. A *three-dimensional PATTERSON superposition synthesis* (superimposed over the four bromine positions) was *calculated*. After subtracting the (Br–Br)-vectors the synthesis showed 24 (not 22, as would correspond to $18 C + 3 O + 1 N$) high peaks. Oxygen atoms were placed on three places corresponding to a new chemical formula of V. PRELOG *et al.*, and carbon atoms in all other positions. The use of carbon atoms only would certainly not have altered the result. Assuming these positions, the phase angles of about 2100 reflections were calculated, which together with the $|F_0|$'s yielded a first three-dimensional FOURIER synthesis. This electron-density map showed unequivocally that erythraline has the constitution (C), in accordance with the newest chemical results. Beyond this the position of the methoxy group at C_3 and the *cis*-configuration of this group with the tertiary nitrogen at C_5 were established with certainty. A second three-dimensional FOURIER synthesis was made to refine the structure; the ultimate R -value is $0,14_3$. — All the calculations have been performed on IBM-punched card machines (especially on tabulator 420 and calculating punch 602 A and 604-4).

* Mitteilung Nr. 89; Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. Auszug aus der Inaugural-Dissertation (1957) von G. F. BONSMMA. Vorläufige Mitteilungen ^{1,2}.

¹ W. NOWACKI, Zur Kristallstruktur des Erythrina-Alkaloids Erythralin-HBr. *Angew. Chemie* **62** (1950) 124.

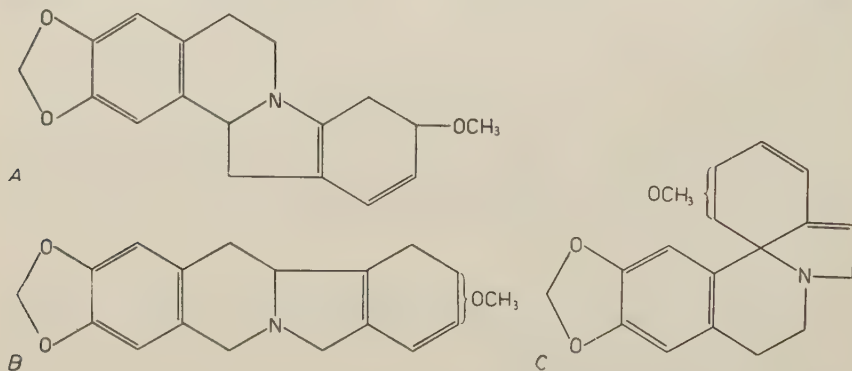
² W. NOWACKI, H. BÜRKL, G. F. BONSMMA und H. JAGGI, Direkte röntgenographische Konstitutionsbestimmung von 7α -Bromcholesteryl bromid, -chlorid und -methylläther, von Erythralin und Kristallstrukturbestimmung der Phthalsäure. *Chimia* **10** (1956) 255.

Auszug

Die Konstitution des Curare-Alkaloids Erythralin ($C_{18}H_{19}O_3N$) konnte auf rein röntgenkristallographischem Wege durch Bestimmung der Kristallstruktur des Hydrobromids ermittelt werden. Die Gitterkonstanten sind $a = 13,38$, $b = 10,48$, $c = 11,69$ Å (alle $\pm 0,02$ Å), Raumgruppe $D_2^4 - P2_12_12_1$, $n = 4$ Moleküle pro Zelle. PATTERSON-Projektionen // a , b und c ergaben die Lage der vier Br-Atome, welche durch FOURIER-Projektionen verbessert wurden. Hierauf wurde eine dreidimensionale PATTERSON-Superpositionssynthese (über die vier Bromlagen superponiert) unter Subtraktion der (Br-Br)-Vektoren berechnet, welche 24 (nicht 22, wie es $18\text{ C} + 3\text{ O} + 1\text{ N}$ entspräche) hohe Maxima lieferte. Sauerstoffatome wurden in drei Maxima, welche einer neuen chemischen Formel von V. PRELOG und Mitarbeitern entsprach, eingesetzt und Kohlenstoffatome in allen übrigen 21 Maxima. Hätte man überall C-Atome eingesetzt, wäre das Resultat sicherlich dasselbe geblieben. Unter dieser Voraussetzung wurden die Phasenwinkel für etwa 2100 Reflexe berechnet, welche zusammen mit den $|F_{\text{beob.}}|$ -Werten eine erste dreidimensionale FOURIER-Synthese ermöglichte. Diese ergab eindeutig die Konstitution (C), in Übereinstimmung mit den neuesten chemischen Resultaten. Darüber hinaus ergab sich mit Sicherheit die Stellung der Methoxygruppe am C_3 und die *cis*-Stellung dieser Gruppe zum tertiären Stickstoff am C_5 . Eine zweite dreidimensionale FOURIER-Synthese lieferte eine Verbesserung der Abstände; der letzte R -Wert beträgt 0,14₃. — Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe von IBM-Lochkartenmaschinen (insbesondere Tabulator 420, Rechenlocher 602 A und 604-4) ausgeführt.

1. Einleitung

Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Kohlenstoffgerüsts der Erythrina-Alkaloide auf chemischem Wege führten zuerst zu den Annahmen (A) bzw. (B), wobei (A) als wahrscheinlicher angenommen



wurde³. Untersuchungen von PRELOG und Mitarbeitern⁴ brachten einen weiteren Konstitutionsvorschlag (C).

³ K. FOLKERS und Mitarbeiter, Erythrina alkaloids. J. Am. Chem. Soc. **64** (1942) 2146; **73** (1951) 589 und weitere Arbeiten in der gleichen Zeitschrift.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse, auf direkte Weise und unabhängig von den Ergebnissen anderer Methoden, die Konstitution des Kohlenstoffgerüsts aufzuklären, dies am Beispiel des Erythralin-HBr ($C_{18}H_{19}O_3N \cdot HBr$).

2. Kristallklasse und physikalische Eigenschaften

Die orthorhombischen Kristalle mit den Formen $\{101\}$ und $\{011\}$ sind meist durchsichtig, etwas gelblich gefärbt und zeigen asymmetrische Ätzfiguren auf $\{101\}$ und $\{011\}$, der Kristallklasse $D_2 - 222$ entsprechend. Sie weisen eine starke Doppelbrechung und optisch negativen Charakter auf, wobei $a//n_\gamma$, $b//n_\alpha$ und $c//n_\beta$ gefunden wurde. Der Achsenwinkel $2V$ ist ca. 20° . Die Kristalle zeigen eine sehr gute Spaltbarkeit $// (010)$. Die Dichte wurde uns von V. PRELOG zu $d(22^\circ C) = 1,535 \text{ g cm}^{-3}$ angegeben.

3. Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Auswertung der Dreh- und WEISSENBERG-Aufnahmen (CuK-Strahlung) ergab eine orthorhombische Elementarzelle mit folgenden Abmessungen:

$$a = 13,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 10,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 11,69 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Die bei verschiedenen θ -Werten berechneten d -Werte wurden durch Auftragen gegen $\cos^2\theta$ auf $\theta = 90^\circ$ extrapoliert. Das Zellvolumen wird $1639,20 \text{ \AA}^3$. Aus dem Zellvolumen berechnet sich eine Dichte von $1,533 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, wenn ein Zellinhalt von $n = 4$ Formeleinheiten Erythralin-HBr gewählt wird.

Die WEISSENBERG-Filme zeigen folgende Auslöschungen: Vorhanden sind

$$h00 \text{ nur mit } h = 2n$$

$$0k0 \text{ nur mit } k = 2n$$

$$00l \text{ nur mit } l = 2n.$$

⁴ V. PRELOG und Mitarbeiter, Erythrina-Alkaloide. *Helv. Chim. Acta* **32** (1949) 454; **34** (1951) 1602, 1969; **39** (1956) 498. *Angew. Chemie* **69** (1957) 33; The Erythrina Alkaloids in „Progress in Organic Chemistry“, ed. by J. V. Cook, 1956.

Im orthorhombischen System ergibt dies eindeutig die Raumgruppe

$$D_2^4 - P2_12_12_1.$$

4. Bestimmung der Quadrate der Strukturamplituden

Um alle bei Kupferstrahlung möglichen Reflexe zu erhalten, wurden WEISSENBERG-Aufnahmen der drei Äquatoren und Äquiklination-WEISSENBERG-Aufnahmen parallel a (1. bis 11. Schichtlinie) und c (1. bis 9. Schichtlinie) hergestellt. Es wurden jeweils vier bis fünf Filme („Kodak, no screen medical X-ray films“) eingelegt. Als Schwächungsfaktor fanden wir 4,4. Die Filme wurden während fünf Minuten bei 20°C in Kodak 19B „X-ray developer“ entwickelt.

Die Ermittlung der relativen Intensitäten geschah mit Hilfe einer Intensitätsskala. Zur Herstellung dieser Skala wählten wir einen gut ausgebildeten Reflex von Erythralin-HBr. Mit diesem Reflex als Mitte wurden WEISSENBERG-Aufnahmen (Schwenkbereich 7,5°) hergestellt, wobei die Belichtungszeit nach der Formel $t_n = 1,07689 \cdot t_{n-1}$ gesteigert wurde. Dies ergab eine logarithmische Skala zur Basis 4,4 mit konstanten Intervallen von 0,05. Es wurde die Intensität von allen 2121 bei CuK-Strahlung möglichen Reflexen bestimmt und, wenn nötig, wegen der α_1, α_2 -Aufspaltung und wegen der Änderung des Filmfaktors bei den Schichtlinien korrigiert. Die gute Spaltbarkeit // (010) ermöglichte es, für die Aufnahmen würfelförmige Individuen mit einer Kantenlänge von ca. 0,03 cm zu schneiden. Für drei Spezialfälle $\theta = 0^\circ, 45^\circ$ und 90° wurde die Absorption berechnet. Die maximale Streuung der Strukturamplituden auf Grund der Absorption ergab sich dabei als $< 10\%$; sie wird aber zum Teil durch den Temperaturabfall mit steigendem Streuwinkel kompensiert. Da eine genaue Absorptionsberechnung für alle Reflexe einen großen Arbeitsaufwand bedeutet, und vor allem, weil die Atomkoordinaten auf $\pm 10\%$ ige Abweichungen in den $|F|$ -Werten relativ unempfindlich sind, haben wir auf eine solche Berechnung verzichtet und die Absorption bei unseren Berechnungen vernachlässigt.

Nach dem Anbringen der geometrischen Intensitätsfaktoren wurden die verschiedenen Filme mit Hilfe aller doppelt geschätzten Reflexe auf eine annähernd gleiche Basis gebracht. Dabei zeigte es sich, daß die $|F|^2$ -Werte der um a und um c geschätzten Reflexe im Mittel um 11% von ihrem geometrischen Mittelwert verschieden waren. Diese Schwankungen können wir wohl zum größten Teil auf Absorption und Schätzungsfehler zurückführen. Da uns dieses Ergebnis noch nicht ganz befriedigte, wurde die ganze Rechnung noch einmal durchgeführt, wobei diejenigen Reflexpaare, deren Abweichung von ihrem Mittelwert sehr groß war, noch einmal geschätzt und oft, wegen Verzerrungen, zur Filmverbindung nicht mehr verwendet wurden. Dazu wurde noch jeweils die Anzahl der doppelt geschätzten Reflexe für jede Filmverbindung als Gewicht eingesetzt.

Mit Hilfe der Methode von WILSON wurden dann die Reflexe auf eine annähernd absolute Basis gebracht. Der sich dabei gleichzeitig ergebende Temperaturfaktor hat den Wert $B = 3,09 \text{ \AA}^2$.

5. Bestimmung der Bromlagen

Die Br-Parameter wurden aus modifizierten⁵ PATTERSON-Projektionen ermittelt. Dabei wurde die Modifikationsfunktion so gewählt, daß ihr Wert bei $\theta = 90^\circ$ zu 1 wurde:

$$|F_{mod.}|^2 = |F_{beob.}|^2 \cdot \left(\frac{\sum Z_j}{\sum f_{0j}} \right)^2 \cdot e^{-2B' \sin^2 \theta / \lambda^2} \cdot \sin^4 \theta$$

mit $B' = 3,29 \text{ \AA}^2$.

In der Abb. 1 sind die drei PATTERSON-Projektionen längs der Achsen a , b und c wiedergegeben. Die stärksten Maxima entsprechen den (Br—Br)-Vektoren.

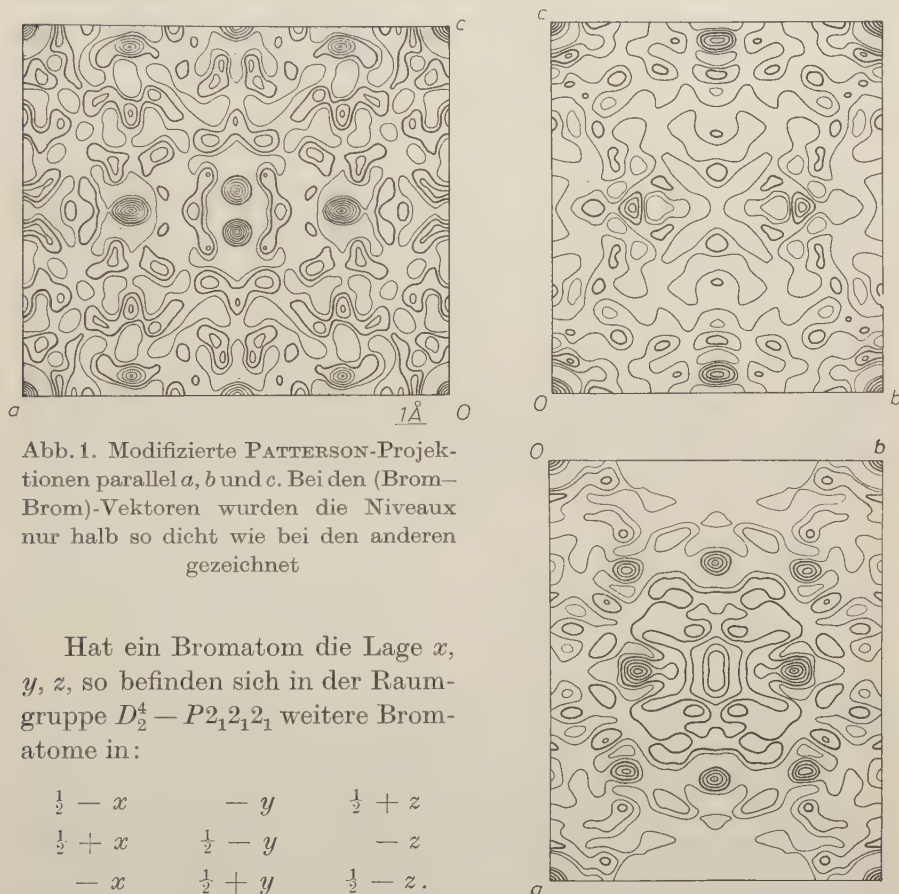


Abb. 1. Modifizierte PATTERSON-Projektionen parallel a , b und c . Bei den (Brom—Brom)-Vektoren wurden die Niveaux nur halb so dicht wie bei den anderen gezeichnet

Hat ein Bromatom die Lage x , y , z , so befinden sich in der Raumgruppe $D_2^4 - P2_12_12_1$ weitere Bromatome in:

$$\begin{array}{ccc} \frac{1}{2} - x & -y & \frac{1}{2} + z \\ \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} - y & -z \\ -x & \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} - z. \end{array}$$

⁵ J. DONOHUE and K. N. TRUEBLOOD, The crystal structure of hydroxy-*L*-proline. I. Interpretation of the three-dimensional Patterson function. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 414–418.

Diese vier Atome geben Anlaß zu zwölf interatomaren Vektoren, deren Endpunkte unter sich die Symmetrie $D_{2h}^1 - Pmmm$ aufweisen. In den Projektionen wird ein Teil dieser Maxima wegen der Anwesenheit der Spiegelebenen zusammenfallen. In den Projektionen b und c fanden wir insgesamt acht Maxima, die auf Bromatome zurückgeführt werden konnten. Die Höhen der Maxima zeigten, daß wir es mit vier Einzelmaxima und vier Doppelmaxima zu tun hatten, was zu erwarten war. In der Projektion längs a fanden wir nur vier Maxima, die wir mit Bromatomen in Beziehung bringen konnten. Die Projektion parallel b zeigte zu den (Br—Br)-Vektoren noch ein Maximum bei $x = 0,500$, $z = 0,000$. Den Grund für dieses Maximum ersehen wir aus der Projektion entlang b (Abb. 8). Dort treten nämlich mehrere (Br—C)-Abstände auf, die genau diesen Vektor bedingen (C_{14} —Br, C_4''' —Br, C_6''' —Br).

Die PATTERSON-Maxima können durch Bromatome in den Positionen

x	y	z
0,124	0,620	— 0,224
— 0,124	0,120	0,724
0,624	— 0,120	0,224
— 0,624	— 0,620	— 0,724

oder auch durch die dazu spiegelsymmetrischen erklärt werden.

Wenn wir mit diesen Koordinaten die PATTERSON-Projektion längs a berechnen, so sehen wir, daß folgende Maxima entstehen sollten:

v	w
0,500	0,052
0,240	0,500
0,260	0,448.

Das erste Maximum ist an der richtigen Stelle vorhanden; statt der zwei anderen Maxima finden wir nur eines bei 0,245, 0,500.

Die modifizierte PATTERSON-Synthese zeigt um jedes Maximum herum einen negativen Trog, etwa 10 % der Höhe des Maximums tief. In dieser Projektion, wo sich zwei Maxima sehr nahe kommen, setzen die negativen Gebiete die Maximumhöhe gegenseitig herab, mit dem Ergebnis, daß das (Br—Br)-Maximum mit dem Gewicht zwei (0,240, 0,500) dasjenige mit dem Gewicht eins (0,260, 0,448) fast ganz verschluckt und sich etwas verschiebt.

6. FOURIER-Projektionen

Die FOURIER-Projektionen längs der kristallographischen Achsen in der Raumgruppe $D_2^4 - P2_12_12_1$ sind zentrosymmetrisch.

Aus den Bromlagen wurden zuerst die Bromanteile der Strukturamplituden berechnet. Dann wurden die beobachteten Strukturamplituden und die berechneten Brombeiträge in die unitären Werte U_{hkl} umgerechnet. Die Sicherheit, womit die berechneten Bromvorzeichen auf die Strukturamplituden übertragen werden können, konnte so gut abgeschätzt werden. Das größte gefundene U war 0,499, der größte unitäre Brombeitrag 0,127. Die Reflexe mit $U > 0,030$ erhielten das Bromvorzeichen, die restlichen wurden mit $F = 0$ eingesetzt. Den Projektionen (Abb. 2) konnten nur die Bromlagen entnommen werden. Ihre Maxima wurden graphisch bestimmt, indem die

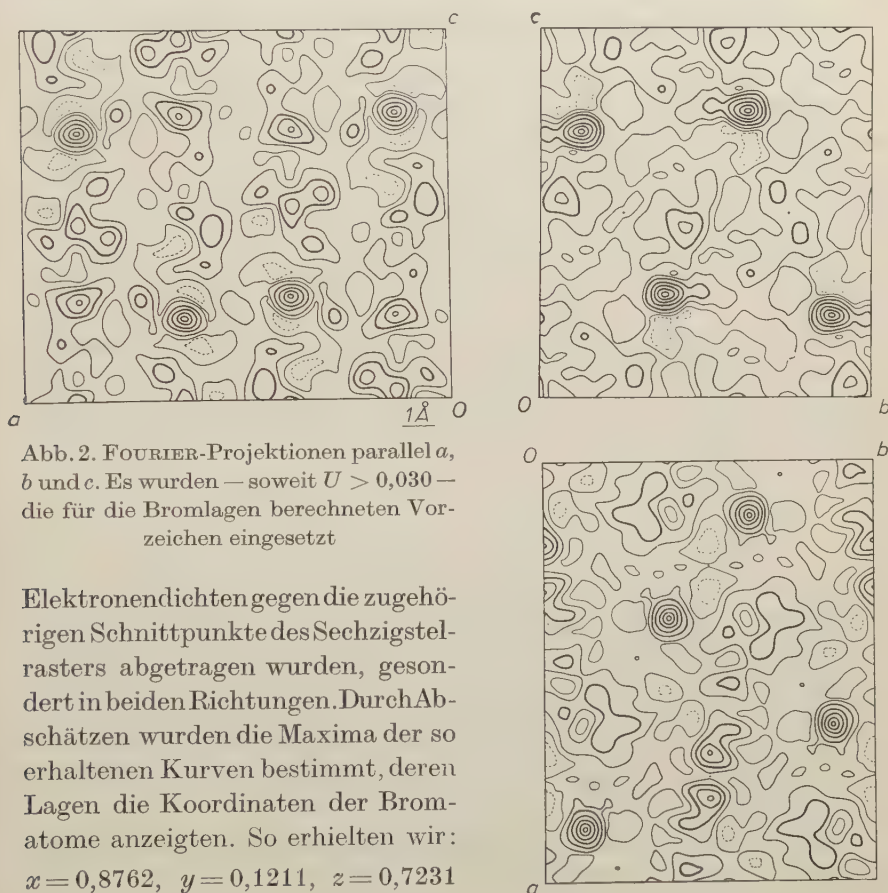


Abb. 2. FOURIER-Projektionen parallel a , b und c . Es wurden — soweit $U > 0,030$ — die für die Bromlagen berechneten Vorzeichen eingesetzt

Elektronendichten gegen die zugehörigen Schnittpunkte des Sechzigstellrasters abgetragen wurden, gesondert in beiden Richtungen. Durch Abschätzen wurden die Maxima der so erhaltenen Kurven bestimmt, deren Lagen die Koordinaten der Bromatome anzeigten. So erhielten wir: $x = 0,8762$, $y = 0,1211$, $z = 0,7231$

und die aus der Symmetrie $P2_12_12_1$ daraus hervorgehenden. Die Übereinstimmung der drei Projektionen war gut; im Mittel waren die Koordinaten um 0,06 % vom Mittelwert verschieden, maximal um 0,08 %. Weitere eindeutige Aussagen ließen sich aus den Projektionen nicht machen.

Es wurde jetzt noch versucht, durch Überlagerung der PATTERSON-Projektionen die Struktur zu ermitteln (vector convergence method⁶). Wir überlagerten mit den vier Brompositionen als Nullpunkt und ermittelten diejenigen Maxima, die so viermal übereinander fielen. Das Bild, das sich ergab, konnte nicht interpretiert werden. Hiermit war es klar, daß die Lösung des Problems nur auf dreidimensionalem Wege gefunden werden konnte.

7. Dreidimensionale Überlagerungs-PATTERSON-Synthese

Zur Deutung der Struktur schien uns eine dreidimensionale Erweiterung der oben erwähnten Überlagerungsmethode aussichtsreicher als eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese oder eine dreidimensionale FOURIER-Synthese mit den aus den Bromlagen ermittelten Phasen. Eine zeichnerische Überlagerung würde aber die Berechnung einer dreidimensionalen PATTERSON-Synthese voraussetzen. Es ist nun aber relativ einfach, die additive Überlagerung rechnerisch zu gestalten.

Dazu wurden zuerst alle $|F'_{abs.}|^2$ modifiziert, wie bei den PATTERSON-Projektionen beschrieben. Dann wurden die geometrischen Brombeiträge A' und B' und die Bromanteile der $|F|^2$ berechnet. Die $|F'_{Br}|^2$ wurden modifiziert:

$$|F'_{Br, mod.}|^2 = |F'_{Br, ber.}|^2 \cdot \frac{(\sum Z_j)^2}{(\sum f_o)^2} \cdot e^{-2C' \sin^2 \theta / \lambda^2} \cdot \sin^4 \theta$$

mit $C' = 3,09 + 3,29 = 6,38 \text{ \AA}^2$.

Bei der additiven Überlagerung würden die (Br—Br)-Vektoren eine Anzahl starker Maxima zeigen, die das gewünschte Bild der summierten Vektoren zwischen Brom und den leichten Atomen zum Teil stören würden. Die (Br—Br)-Vektoren wurden deshalb subtrahiert. Zur Überlagerung wurde eine PATTERSON-Zelle verwendet mit den Strukturamplituden:

$$\Delta(|F|^2) = |F_{mod.}|^2 - |F'_{Br, mod.}|^2.$$

⁶ J. H. ROBERTSON and C. A. BEEVERS, The crystal structure of strychnine hydrogen bromide. *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 270—275.

Überlagern wir diese Zelle viermal, stets mit einer Bromlage im Nullpunkt, so ergeben sich für die überlagerte Zelle die Strukturamplituden nach

$$F_{\text{überl.}} = \sum_{j=1}^4 \Delta (|F|^2) \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} = \Delta (|F|^2) \cdot (A'_{Br} + iB'_{Br}).$$

Die $\Delta(|F|^2)$ werden jetzt also mit A'_{Br} und B'_{Br} multipliziert.

Auch aus der Formel für die PATTERSON-Summation

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h, k, l} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

läßt sich dies in folgender Weise ableiten:

Sind n Atome mit den Koordinaten $(x_1, y_1, z_1), \dots, (x_n, y_n, z_n)$ vorhanden und überlagern wir die PATTERSON-Synthese additiv n -mal über diese n Atome in der oben behandelten Weise, so ist:

$$\begin{aligned} \varrho'(x, y, z) &= P_n(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h, k, l} |F_{hkl}|^2 \sum_{j=1}^n \cos 2\pi [h(u - x_j) + k(v - y_j) \\ &\quad + l(w - z_j)] \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h, k, l} |F_{hkl}|^2 [\cos 2\pi (hx_1 + ky_1 + lz_1) \cdot \cos 2\pi (hu + kv + lw) \\ &\quad + \sin 2\pi (hx_1 + ky_1 + lz_1) \cdot \sin 2\pi (hu + kv + lw) \dots \\ &\quad + \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \cdot \cos 2\pi (hu + kv + lw) \\ &\quad + \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \cdot \sin 2\pi (hu + kv + lw)] \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h, k, l} |F_{hkl}|^2 \sum_{j=1}^n \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \cos 2\pi (hu + kv + lw) \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_{h, k, l} |F_{hkl}|^2 \sum_{j=1}^n \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \sin 2\pi (hu + kv + lw). \end{aligned}$$

Für A und B erhalten wir hier:

$$\begin{aligned} A_{hkl} &= |F_{hkl}|^2 \sum_{j=1}^n \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) = |F_{hkl}|^2 \cdot A'_{hkl} \\ B_{hkl} &= |F_{hkl}|^2 \sum_{j=1}^n \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) = |F_{hkl}|^2 \cdot B'_{hkl}. \end{aligned}$$

Hier tritt an Stelle von $|F_{hkl}|^2$ die Größe $\Delta (|F|^2)$.

Mit den so erhaltenen Koeffizienten $A = A' \cdot \Delta(|F|^2)$ und $B = B' \cdot \Delta(|F|^2)$ wurde jetzt eine FOURIER-Synthese durchgeführt. In der Raumgruppe $D_2^4 - P2_12_12_1$ bildet die asymmetrische Einheit ein Viertel der Zelle; es wurden alle 30stel-Schnitte 0 bis 7/30 und der Schnitt 15/60 senkrecht b berechnet. Diese zeigten eine große Anzahl Maxima. Viele waren offensichtlich Nebenmaxima, die von Abbruchseffekten herrührten. Gewisse Maximagruppen (z. B. regelmäßige

Sechsecke, siehe Abb. 3) hatten die Tendenz, sich mehrmals zu wiederholen, wobei jedoch die Höhe der Maxima stark verschieden war. Diese Tendenz, daß gewisse Züge der PATTERSON-Synthese (= Summe der „Bilder“) nach der Überlagerung erhalten bleiben, wurde auch bei der zweidimensionalen Überlagerung des 7 α -Bromcholesteryl bromid⁷ festgestellt. Die Geister rühren außer von Abbruchseffekten hauptsächlich von der Überlagerungsmethode her. Bei der hier ausgeführten additiven Überlagerung kann die Summe der Quadrate der Elektronendichten der PATTERSON-Synthesen auch dann noch einen beträchtlichen Wert haben, wenn einzelne Komponenten sehr klein sind [vgl. den Grund für die Subtraktion der (Br—Br)-Vektoren]. Eine multiplikative Überlagerung⁸ würde dies vermeiden, wie auch die Minimumfunktion⁹. Die rechnerische Anwendung der beiden letzten Methoden bietet aber dreidimensional große Schwierigkeiten.

Die Maxima wurden jetzt ihrer Höhe nach tabelliert (Tab. 1). Zu erwarten sind in der asymmetrischen Einheit 22 Maxima für C, N und O. Die 22 höchsten Maxima gaben nach unten keine scharfe Begrenzung

Tabelle 1. *Relative Höhe der höchsten Maxima aus der dreidimensionalen Überlagerungs-PATTERSON-Synthese*

Atom	rel. Höhe	Atom	rel. Höhe
C ₁₄	270	C ₁₇	180
O ₂₀	250	III	180
O ₂₁	250	C ₁₉	180
C ₆	240	C ₁₂	170
C ₄	240	II	170
O ₁₈	200	I	160
C ₁₁	200	C ₁₆	150
C ₇	200	C ₁₅	150
C ₁	190	C ₅	150
N ₉	180	C ₁₀	140
C ₁₃	180	C ₈	140
C ₃	180	C ₂	140

⁷ H. BÜRKE und W. NOWACKI, Die Kristallstruktur von linksdrehendem (= α) 7-Bromcholesteryl bromid, -chlorid und -methyläther (isotype Reihe). Z. Kristallogr. **108** (1956) 206—247.

⁸ D. MACLACHLAN JR., The determination of crystal structures from X-ray data without the knowledge of the phases of the Fourier coefficients. Proc. Nat. Acad. Sci **37** (1951) 115.

⁹ M. J. BUEGER, A new approach to crystal-structure analysis. Acta Crystallogr. **4** (1951) 531—544.

bezüglich ihrer Höhe. Es wurden deshalb die Koordinaten der 24 höchsten Maxima bestimmt und für die Strukturfaktorrechnung verwendet. *Einundzwanzig hiervon bildeten die Struktur, wie sie von PRELOG und Mitarbeitern vorgeschlagen wurde*, wobei sich nur das C_{22} -Atom nicht lokalisieren ließ. Die drei übrigen Maxima (I, II, III) ließen sich damit nur als Geister deuten. Das Brommaximum (= Nullpunktsmaximum der PATTERSON-Synthese in der Bromposition) war an richtiger Stelle, umringt von Nebenmaxima. Für die weitere Rechnung wurde Stickstoff als Kohlenstoff, die drei Sauerstoffe als solche eingesetzt.

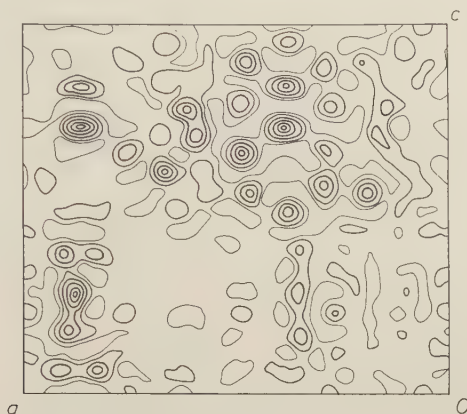


Abb. 3. Schnitt 4/60 senkrecht b der dreidimensionalen Überlagerungs-PATTERSON-Synthese

Die Maxima zeigten oft große Abweichung von der Kugelform; ihre Zentren wurden durch Ausmessen bestimmt. Sie wurden dabei auf einer Skala $1 \text{ \AA} = 5 \text{ cm}$ gezeichnet, ihr Schwerpunkt abgeschätzt und in Bruchteilkordinaten angegeben (Tab. 2, Kol. 1). Der Schnitt 4/60 ist in Abb. 3 dargestellt. Er zeigt alle Einzelheiten, die oben besprochen wurden.

8. Berechnung der Strukturamplituden und Phasen

Bei dieser Berechnung wurden für die leichten Atome die Koordinaten der vierundzwanzig höchsten Maxima der Überlagerungssynthese eingesetzt. Als Bromkoordinaten wurden die der FOURIER-Projektionen genommen, weil diese eher besser sind. Strukturamplituden und Phasen wurden für alle 2121 beobachteten Reflexe berechnet. Der R -Wert

$$R = \frac{\sum ||F_{beob.}| - |F_{ber.}||}{\sum |F_{beob.}|}$$

ergab sich zu 0,24.

9. Verfeinerungen

Mit den beobachteten $|F|$ und den berechneten Phasen wurde jetzt eine *erste dreidimensionale* FOURIER-Synthese durchgeführt, wobei alle 60stel-Schnitte senkrecht b von 0 -15/60 berechnet wurden. Alle bei der F -Berechnung eingesetzten Atome zeigten sich hier wieder als Maxima; die vermuteten Geister I, II und III waren jedoch nur etwa ein Drittel so stark wie die Kohlenstoffmaxima. Dazu trat — etwas schwächer als die Geister — noch ein verschmiertes Maximum auf, dessen Schwerpunkt in einer Distanz von 1,40 Å von O_{21} lag und als Ort des C_{22} angenommen wurde (Abb. 4). Die Höhen der Maxima

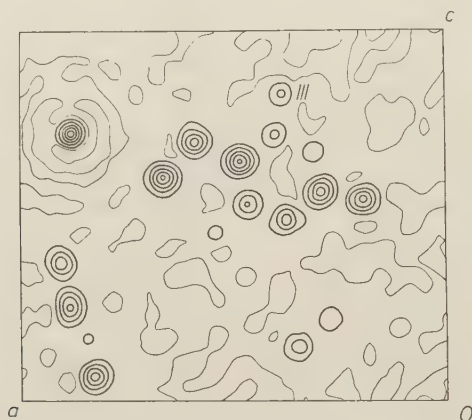


Abb. 4. Schnitt 4/60 senkrecht b der ersten dreidimensionalen FOURIER-Synthese; die Äquidistanz beträgt $2e/\text{\AA}^3$ (außer bei Brom)

zeigten jetzt deutlich den Unterschied zwischen Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atomen. *Damit ergab sich die Molekülkonstitution in direkter und eindeutiger Weise auf rein röntgenkristallographischem Wege.*

Der Untergrund schwankte um ca. $\pm 1 e\text{\AA}^{-3}$, bei einer Höhe der Kohlenstoffmaxima von ca. $9 e\text{\AA}^{-3}$. Der Schnitt 4/60 ist in Abb. 4 dargestellt; die Verbesserung gegenüber Abb. 3 ist deutlich. Die Maxima zeigten nur noch geringe Abweichung von der Kugelform. Ihre Schwerpunkte wurden nach der von BOOTH¹⁰ angegebenen Methode bestimmt. Diese ist eigentlich für Projektionen ausgearbeitet worden. Sie wurde dahin erweitert, daß der Schwerpunkt des Maximums in drei aufeinander folgenden Schnitten senkrecht b ermittelt wurde. So erhielten wir eine Kurve (ev. Gerade) in Richtung der b -Achse, auf der der Schwerpunkt lag. Dann wurde das Elektronendichtemaximum entlang mehreren Geraden (meistens vier) parallel b ermittelt. Diese Maxima bilden eine (ev. gebogene) Fläche. Der Schnittpunkt dieser Fläche mit der Kurve gab dann den

¹⁰ A. D. BOOTH, Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis. Cambridge Univ. Press, London, 1948.

Ort des Maximums. Die Methode von BOOTH setzt voraus, daß wir in der Nähe des Schwerpunktes einen parabolischen Verlauf der Elektronendichten haben; der Wirklichkeit näher kommt eine Darstellung durch eine GAUSSsche Verteilung. Für mehrere Maxima wurde der Unterschied zwischen den beiden Annahmen ermittelt. Bei kugelförmigen Maxima war der Unterschied sehr klein und so lange die Genauigkeit der Bindungsabstände $\pm 0,01 \text{ \AA}$ nicht unterschreitet, ist die Genauigkeit der BOOTH-Methode genügend. In der Durchführung ist sie aber ungleich rascher.

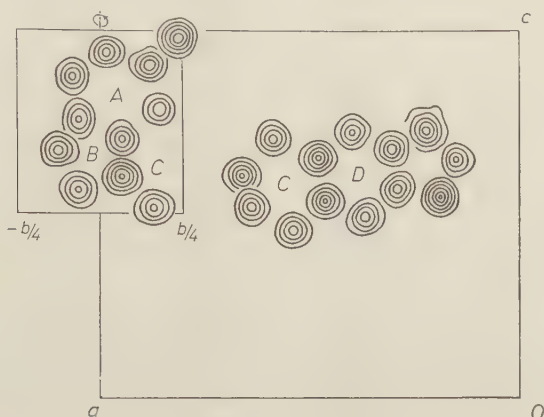


Abb. 5. Die Maxima (außer Brom), wie sie sich in denjenigen Schnitten ergaben, in denen sie am nächsten zum Schwerpunkt angeschnitten wurden. Es ist ein Molekül dargestellt, wobei zur besseren Übersicht ein Teil auf die bc -Ebene projiziert und dann um die c -Achse in die ac -Ebene (Zeichenebene) gedreht wurde. Die Äquidistanz beträgt $2e/\text{\AA}^3$

Die Maxima (außer Brom), wie sie sich in denjenigen Schnitten ergaben, in denen sie am nächsten zum Schwerpunkt angeschnitten wurden, sind in Abb. 5 dargestellt. Die zwischenatomaren Abstände (Tab. 2) gaben im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten, wenn wir die Annahme machen, daß wir es mit einem System konjugierter Doppelbindungen $C_3 - C_2 - C_1 - C_6 = C_7 - C_8$ zu tun haben, und daß der Ring D (Abb. 11) ein Benzolring ist; dies in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag von PRELOG. Einzig die Abstände $O_{18} - C_{19}$, $C_{19} - O_{20}$ und $O_{20} - C_{15}$ zeigen schlechte Übereinstimmung mit dem Literaturwert für $C - O$ ($1,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$). Um diese Werte zu verbessern und zudem die Verhältnisse beim C_{22} näher abzuklären, wurde eine zweite dreidimensionale FOURIER-Synthese vorbereitet. Um die Verfeinerung etwas zu beschleunigen, wurden dabei als Koordinaten nicht die oben gefundenen, sondern diejenigen eingesetzt, die entstehen, wenn man sie um die Hälfte der Differenz

Tabelle 2. *Koordinatenwerte*

Atom			1	2	3
1'	C	<i>x</i>	0,9037	0,9040	0,9042
		<i>y</i>	0,0871	0,0827	0,0805
		<i>z</i>	0,3806	0,3747	0,3730
2	C	<i>x</i>	0,5705	0,5695	0,5693
		<i>y</i>	0,0220	0,0200	0,0167
		<i>z</i>	0,9381	0,9400	0,9422
3	C	<i>x</i>	0,5675	0,5677	0,5662
		<i>y</i>	0,1497	0,1513	0,1540
		<i>z</i>	0,9027	0,9043	0,9040
4	C	<i>x</i>	0,6117	0,6158	0,6148
		<i>y</i>	0,1923	0,1803	0,1772
		<i>z</i>	0,7782	0,7843	0,7860
5	C	<i>x</i>	0,5930	0,5915	0,5907
		<i>y</i>	0,0666	0,0657	0,0650
		<i>z</i>	0,7027	0,7027	0,7023
6'	C	<i>x</i>	0,8804	0,8833	0,8852
		<i>y</i>	0,0622	0,0633	0,0630
		<i>z</i>	0,2688	0,2572	0,2510
7'	C	<i>x</i>	0,8385	0,8385	0,8392
		<i>y</i>	0,1231	0,1273	0,1318
		<i>z</i>	0,1739	0,1730	0,1740
8'	C	<i>x</i>	0,8265	0,8240	0,8223
		<i>y</i>	0,0704	0,0687	0,0683
		<i>z</i>	0,0661	0,0688	0,0687
9	N	<i>x</i>	0,6665	0,6647	0,6643
		<i>y</i>	0,0651	0,0662	0,0672
		<i>z</i>	0,6039	0,6028	0,6028
10	C	<i>x</i>	0,6385	0,6410	0,6433
		<i>y</i>	0,1646	0,1650	0,1638
		<i>z</i>	0,5190	0,5168	0,5147
11	C	<i>x</i>	0,5435	0,5430	0,5438
		<i>y</i>	0,1278	0,1302	0,1328
		<i>z</i>	0,4546	0,4538	0,4533
12	C	<i>x</i>	0,4650	0,4640	0,4638
		<i>y</i>	0,0995	0,0987	0,0988
		<i>z</i>	0,5327	0,5330	0,5347
13	C	<i>x</i>	0,4828	0,4818	0,4818
		<i>y</i>	0,0651	0,0663	0,0655
		<i>z</i>	0,6537	0,6510	0,6508
14	C	<i>x</i>	0,3931	0,4002	0,4033
		<i>y</i>	0,0475	0,0323	0,0283
		<i>z</i>	0,7241	0,7232	0,7232
15	C	<i>x</i>	0,3040	0,3052	0,3062
		<i>y</i>	0,0230	0,0225	0,0220
		<i>z</i>	0,6760	0,6772	0,6780

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Atom			1	2	3
16	C	<i>x</i>	0,2920	0,2917	0,2910
		<i>y</i>	0,0603	0,0557	0,0518
		<i>z</i>	0,5653	0,5672	0,5672
17	C	<i>x</i>	0,3721	0,3710	0,3685
		<i>y</i>	0,0976	0,0910	0,0883
		<i>z</i>	0,4906	0,4928	0,4938
18	O	<i>x</i>	0,1903	0,1920	0,1930
		<i>y</i>	0,0421	0,0383	0,0358
		<i>z</i>	0,5464	0,5453	0,5442
19'	C	<i>x</i>	0,3504	0,3478	0,3463
		<i>y</i>	0,0425	0,0373	0,0295
		<i>z</i>	0,1502	0,1487	0,1463
20	O	<i>x</i>	0,2243	0,2240	0,2230
		<i>y</i>	0,9833	0,9838	0,9858
		<i>z</i>	0,7238	0,7260	0,7287
21	O	<i>x</i>	0,6219	0,6203	0,6195
		<i>y</i>	0,2417	0,2382	0,2372
		<i>z</i>	0,9828	0,9793	0,9773
22	C	<i>x</i>		0,5805	0,5802
		<i>y</i>		0,2648	0,2642
		<i>z</i>		0,0875	0,0853
23	Br	<i>x</i>	0,8762	0,8782	0,8795
		<i>y</i>	0,1211	0,1217	0,1222
		<i>z</i>	0,7231	0,7237	0,7240

1. Koordinaten aus dreidimensionaler Überlagerungs-PATTERSON-Synthese, außer den Bromkoordinaten (diese aus FOURIER-Projektionen).

2. Koordinaten aus erster dreidimensionaler FOURIER-Synthese.

3. Koordinaten aus zweiter dreidimensionaler FOURIER-Synthese.

Alle Koordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten.

zwischen den Koordinaten aus der Überlagerungs- und der FOURIER-Synthese korrigiert.

Bei der für diese zweite FOURIER-Synthese notwendigen Phasenberechnung wurden 18 C-, 3 O-, 1 N- und 1 Br-Atom eingesetzt; die Maxima I, II und III wurden nicht mehr berücksichtigt. Mit Hilfe der berechneten $|F|$ wurden jetzt die absolute Basis der beobachteten $|F|$ und der Temperaturfaktor kontrolliert. Dazu wurde mit allen Reflexen eine Statistik gemacht, analog der WILSON-Statistik, wobei jetzt $|F_{beob.}|$ und $|F_{ber.}|$ verglichen wurden. Die $|F_{beob.}|$ wurden darauf um 2,8% herabgesetzt; der Temperaturfaktor ergab sich zu $B = 3,20 \text{ \AA}^2$. Der R -Wert betrug 0,14.

Bei der darauffolgenden FOURIER-Synthese wurden wieder alle 60stel-Schnitte senkrecht b von 0 bis 15/60 berechnet; sie zeigten nur noch die zur Struktur gehörenden Maxima. Das Atom C_{22} trat jetzt deutlich hervor und hatte etwa die gleiche Höhe wie die anderen. Der Untergrund ging auf ca. $\pm 0,5 e \text{ \AA}^{-3}$ zurück. Der Schnitt 4/60 ist in Abb. 6 dargestellt.

Die Tab. 2 und 3 zeigen die Änderungen der Atomkoordinaten und Abstände im Laufe der Verfeinerung. Beim Schritt von der Über-

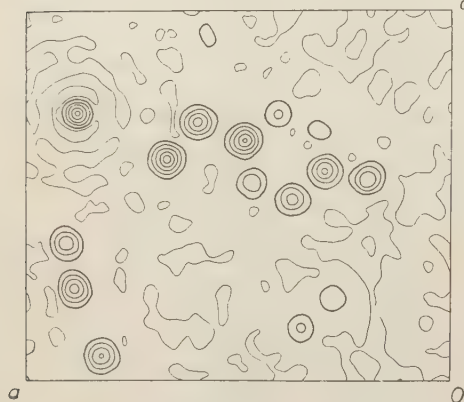


Abb. 6. Schnitt 4/60 senkrecht b der zweiten dreidimensionalen FOURIER-Synthese. Die Äquidistanz beträgt $2e/\text{\AA}^3$ (außer bei Brom)

lagerungs-PATTERSON-Synthese zur ersten FOURIER-Synthese änderten sich sieben Abstände um mehr als $0,05 \text{ \AA}$, die mittlere Atomverschiebung war $0,05 \text{ \AA}$. Die größten Koordinatenänderungen zeigten die Atome der Fünfringe, besonders die des Ringes B . Gegenüber der ersten FOURIER-Synthese änderten sich in der zweiten zwei Abstände um mehr als $0,05 \text{ \AA}$. Die mittlere Verschiebung, gegenüber den für die Phasenberechnung eingesetzten Lagen, war $0,03 \text{ \AA}$.

Mit den erhaltenen Koordinaten wurden neuerdings die Strukturamplituden berechnet.

Die Basis der beobachteten Strukturamplituden benötigte keine Änderung mehr; der Temperaturfaktor ergab sich zu $B = 3,19 \text{ \AA}^2$ und der R -Wert zu $0,14_3$.

Bei einer Betrachtung der R -Werte für verschiedene Zonen ergab sich folgendes Bild:

	R	Q
Alle Ebenen	0,143	1,00
$hk0$	0,207	1,09
$h0l$	0,160	0,94
$0kl$	0,175	1,06
hkl	0,136	0,99

Alle Ebenen mit $\sin \theta < 0,6$ 0,114

Tabelle 3. Innermolekulare Atomabstände (in Å)

	1	2	3
C ₁ —C ₂	1,37	1,36	1,35
C ₂ —C ₃	1,40	1,43	1,50
C ₃ —C ₄	1,63	1,57	1,54
C ₄ —C ₅	1,60	1,56	1,56
C ₅ —C ₆	1,59	1,53	1,49
C ₁ —C ₆	1,36	1,41	1,46
C ₆ —C ₇	1,39	1,33	1,30
C ₇ —C ₈	1,38	1,39	1,42
C ₈ —N ₉	1,44	1,50	1,48
C ₅ —N ₉	1,51	1,52	1,52
N ₉ —C ₁₀	1,48	1,47	1,47
C ₁₀ —C ₁₁	1,52	1,54	1,54
C ₁₁ —C ₁₂	1,42	1,45	1,47
C ₁₂ —C ₁₃	1,47	1,44	1,42
C ₁₃ —C ₅	1,58	1,58	1,57
C ₁₃ —C ₁₄	1,46	1,42	1,40
C ₁₄ —C ₁₅	1,34	1,38	1,40
C ₁₅ —C ₁₆	1,36	1,34	1,35
C ₁₆ —C ₁₇	1,43	1,42	1,40
C ₁₇ —C ₁₂	1,33	1,33	1,36
C ₁₆ —O ₁₈	1,39	1,36	1,35
O ₁₈ —C ₁₉	1,59	1,54	1,47
C ₁₉ —O ₂₀	1,24	1,34	1,35
O ₂₀ —C ₁₅	1,27	1,29	1,32
C ₃ —O ₂₁	1,52	1,44	1,41
O ₂₁ —C ₂₂		1,40	1,39
N ₉ —Br	3,18	3,24	3,26

1 Distanzen in dreidimensionaler Überlagerungs-PATTERSON-Synthese.

2 Distanzen in dreidimensionaler FOURIER-Synthese I.

3 Distanzen in dreidimensionaler FOURIER-Synthese II.

Auffallend ist hier die schlechtere Übereinstimmung der zentrosymmetrischen Projektionen gegenüber dem azentrischen Teil, eine Tatsache, die auch schon von anderen Autoren^{5, 11} beobachtet wurde. Hier sind wohl zwei Effekte besonders beteiligt:

1. Bilden wir den Quotienten

$$Q = \frac{\sum |F_{beob.}|}{\sum |F_{ber.}|},$$

so sehen wir, daß die Basen der Zonen $hk0$, $h0l$, $0kl$, alle mehr oder weniger von der absoluten Basis abweichen;

¹¹ D. P. SHOEMAKER, J. DONOHUE, V. SCHOMAKER and R. B. COREY, The crystal structure of *L*-threonine. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2328.

2. Eine $|F_{beob.}| - |F_{ber.}|$ -Statistik (Abb. 7) zeigt einen deutlich kleineren Temperaturfaktor für die Ebenen $h0l$ als für die $0kl$ und $hk0$, wie aus der Struktur zu erwarten ist.

Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe von IBM-Lochkartenmaschinen, insbesondere Tabulator 420, Rechenlocher 602 A und 604-4, ausgeführt.

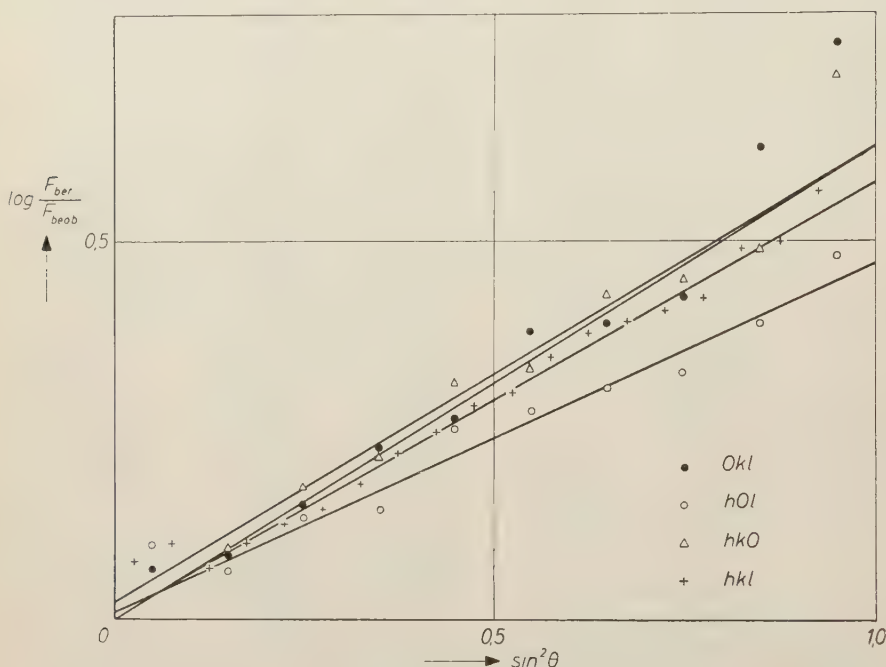


Abb. 7. $(|F_{beob.}| - |F_{ber.}|)$ -Statistik

Eine Liste aller ca. 2100 $|F_{beob.}|$, $|F_{ber.}|$, $e^{-...}$ und $\sin \theta$ -Werte ist in der Original-Dissertation von G. F. BONSMÄ vorhanden und kann Interessenten auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden.

10. Diskussion der Resultate

A. Kristallstruktur

Die Abb. 8 und 9 zeigen die Kristallstruktur, einmal parallel b gesehen (Abb. 8), das andere Mal entlang c (Abb. 9). Die Ringe A und B (Abb. 11) liegen fast senkrecht zur ac -Ebene in Richtung c ; die Ringe C und D (Benzolring) fast in dieser Ebene. Der Benzolring bildet mit der ac -Ebene einen Winkel von 14° .

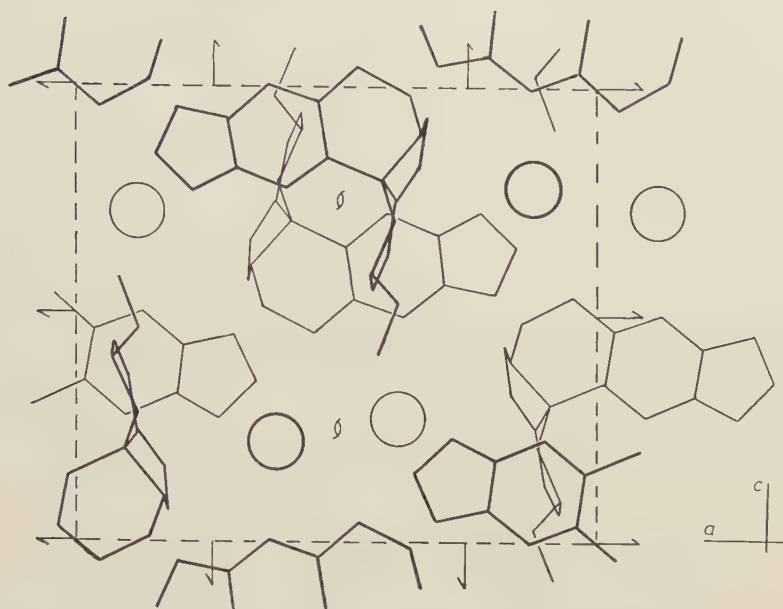


Abb. 8. Die Kristallstruktur entlang b gesehen.
Die Kreise stellen die Bromatome dar

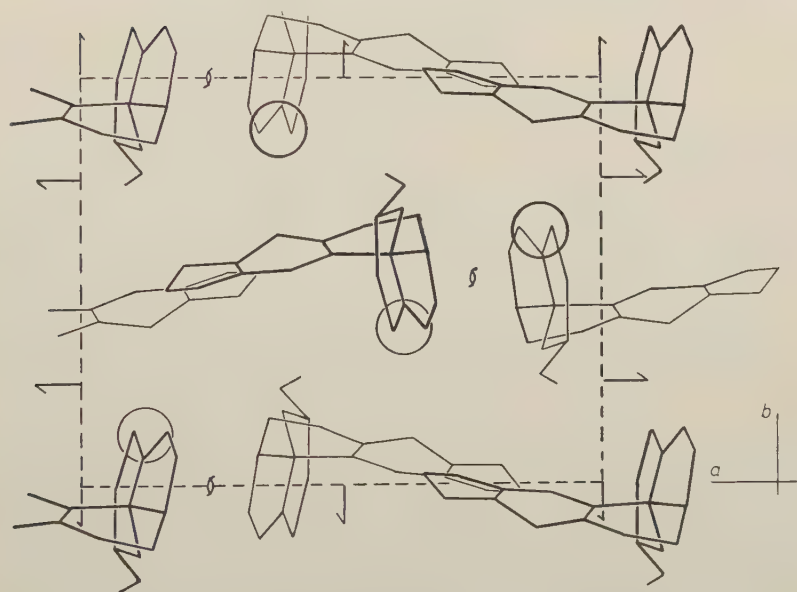


Abb. 9. Die Kristallstruktur entlang c gesehen

Die Bromatome liegen von links nach rechts in Abb. 8 ungefähr in $y = \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{1}{8}$ und bilden, paarweise, Zick-Zack-Ketten. Diese Lagen bringen einen schichtartigen Aufbau der Struktur senkrecht b mit sich. Dies geht deutlich aus der Ansicht entlang c hervor und erklärt die gute Spaltbarkeit senkrecht zur b -Achse. In der Zelle sind parallel b vier Digyroiden vorhanden; um zwei davon laufen die Bromketten, um die anderen zwei die Molekülpaare (z. B. um Digyroide parallel b in $a = \frac{1}{2}, c = \frac{1}{4}$ die Bromatome, um die in $a = \frac{1}{2}, c = \frac{3}{4}$ die Molekülpaare).

Für den Zusammenhalt der Struktur kommen elektrostatische, VAN DER WAALSSche und eventuell Wasserstoffbindungen in Betracht. Das Bromion und der quaternäre Stickstoff suchen einander so nahe wie sterisch möglich zu kommen.

Die Valenzwinkel des quaternären Stickstoffatoms sind:

$$C_5-N_9-C_{10} = 115^\circ$$

$$C_5-N_9-C_8 = 106^\circ$$

$$C_8-N_9-C_{10} = 119^\circ.$$

Die Berechnung der anderen Winkel würde die Kenntnis der Lage des semipolar gebundenen Protons voraussetzen. Statt dessen können wir die weiteren Winkel mit der Bromlage berechnen:

$$C_5-N_9-Br = 106^\circ$$

$$C_8-N_9-Br = 100^\circ$$

$$C_{10}-N_9-Br = 111^\circ,$$

im Mittel $109,5^\circ$.

Wie aus den Winkeln deutlich hervorgeht, liegt das Bromion in der Richtung, in der die semipolare N—H-Bindung zu erwarten wäre. Die (NH—Br)-Distanz ist $3,26 \text{ \AA}$ und stellt den kürzesten Abstand zwischen Brom und den leichten Atomen dar. Der Abstand des N zu Br' (digyroidisch entlang c verschoben) beträgt $4,12 \text{ \AA}$. — Die Distanz zu den anderen beiden Bromatomen ist größer (N...Br'' = $5,50 \text{ \AA}$, N...Br''' = $6,19 \text{ \AA}$) als die kürzeste (Br...Br)-Distanz (Br...Br''' = $5,24 \text{ \AA}$). Die Abstände zwischen Brom und den anderen leichten Atomen sind alle viel länger; Br...C''₁₇ = $3,96 \text{ \AA}$, Br...C₇ = $3,99 \text{ \AA}$ und Br...O''₂₀ = $4,08 \text{ \AA}$ sind wohl die kürzesten ('' = digyroidisch entlang a verschoben). — Für den Zusammenhalt der organischen Ionen unter sich sind hier wahrscheinlich in erster Linie die VAN DER WAALSSchen Kräfte verantwortlich. Theoretisch wäre noch möglich, daß Wasserstoffbindungen der Art NH...C, NH...O zur Festigung

beitragen würden. Die kürzesten Distanzen zeigen aber deutlich, daß wir diesen Faktor ausschließen können:

$$\begin{aligned}\text{NH} \dots \text{C}'_2 &= 4,12 \text{ \AA} \\ \text{NH} \dots \text{C}'_1 &= 4,18 \text{ \AA} \\ \text{NH} \dots \text{O}''_{18} &= 4,51 \text{ \AA} \\ \text{NH} \dots \text{O}'_{21} &= 4,54 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Kürzer sind jedoch die zwischenmolekularen C...O-Abstände; hier kämen wir wohl in den Bereich der sehr schwachen CH...C-Brücken:

$$\begin{aligned}\text{C}_{10} \dots \text{O}''_{18} &= 3,28 \text{ \AA} \\ \text{C}_8 \dots \text{O}'_{21} &= 3,41 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Die kürzeste Distanz zwischen den Schichten ist $\text{C}_{10} \dots \text{O}''_{18}$; der kürzeste C...C-Abstand zwischen den Schichten ist 3,67 Å für $\text{C}_{10} \dots \text{C}'_{16}$.

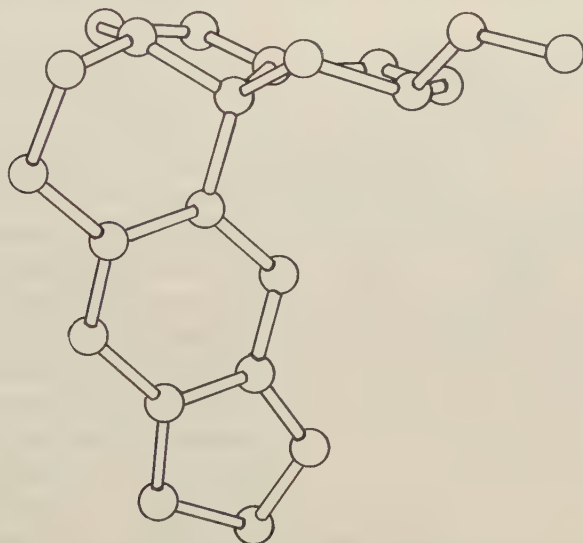


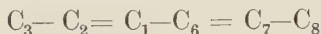
Abb. 10. Das Erythralinmolekül in Parallelprojektion

B. Molekülstruktur

Das Molekül ist in Parallelprojektion in Abb. 10 dargestellt. Tab. 2 und Abb. 11 zeigen die innermolekularen Abstände und Winkel.

Beim Cyclohexanring (A) ist die Sesselform durch die Doppelbindung $\text{C}_1 = \text{C}_2$ gestört; nur die Atome 4, 5 und 6 zeigen den Ansatz zur Sesselform (s. auch Abb. 9). Die Abstände in diesem Ring entsprechen

etwa den Literaturwerten. Im System konjugierter Doppelbindungen



ist die Bindung 1—6 wie zu erwarten kürzer als 1,54 Å; aber auch 2—3 und besonders 7—8 sind stark gekürzt. Die Summe der Valenzwinkel um C_6 ist 360° und damit liegen die Bindungsrichtungen in einer Ebene. Das quaternäre Kohlenstoffatom 5 zeigt die Valenzwinkel:

$$C_4-C_5-C_6 = 113^\circ$$

$$C_4-C_5-C_{13} = 115^\circ$$

$$C_4-C_5-N_9 = 109^\circ$$

$$C_6-C_5-C_{13} = 110^\circ$$

$$C_6-C_5-N_9 = 100^\circ$$

$$N_9-C_5-C_{13} = 108^\circ$$

im Mittel $109,2^\circ$ (Tetraederwinkel theoretisch $109,5^\circ$).

Die (C—N)-Bindungen kommen dem in der Literatur angegebenen Wert von $1,47 \pm 0,02$ Å sehr nahe. Der Cyclohexanring (C) weicht auch stark von der Sesselform ab, was wohl zur Hauptsache durch die Verknüpfung mit dem Benzolring bewirkt wird. Die Bindungen $C_{13}-C_5$ und $C_{12}-C_{11}$ werden in die Ebene des Benzolrings gezwungen (die Summe der Valenzwinkel um C_{12} und C_{13} sind 360° resp. 359°). — Die Winkel $C_5-C_{13}-C_{12} = 121^\circ$ und $C_{13}-C_{12}-C_{11} = 124^\circ$ weichen stark vom Tetraederwinkel ab. — Die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome des Moleküls sind C_3 und C_5 . Die Methoxygruppe und

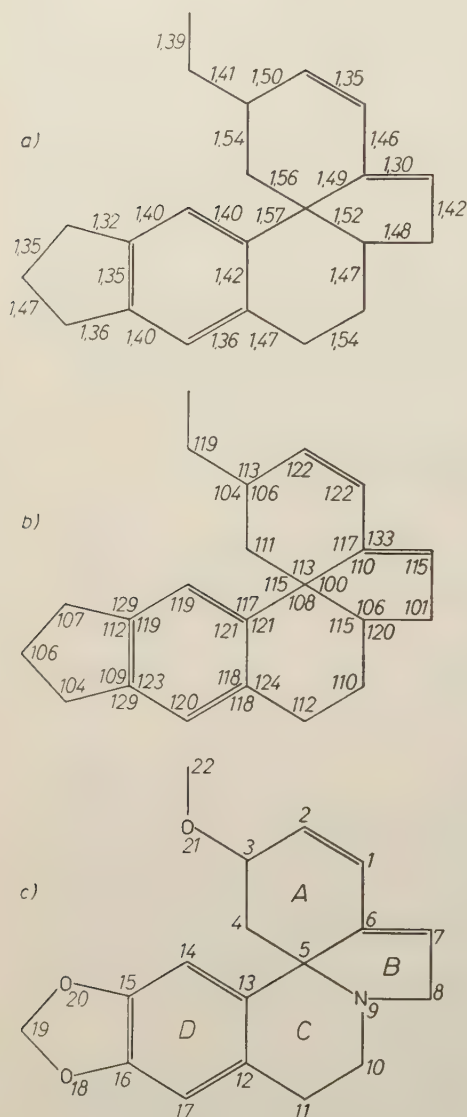


Abb. 11

Die Strukturformel des Erythralins mit Bezeichnung der Atome und Ringe, Bindungsabstände und -winkel

das tertiäre Stickstoffatom am Cyclohexanring sind in *cis*-Stellung. — Die Winkel des Benzolrings (*D*) sind im Mittel 120° und die Bindungsabstände im Mittel 1,388 Å. Die Summe der Valenzwinkel um C_{15} und C_{16} ist 360° resp. 361° , so daß die Bindungen $C_{15}-O_{20}$ und $C_{16}-O_{18}$ in der Ebene des Benzolrings liegen. — Für die (C—O)-Abstände schwanken die Werte in der Literatur beträchtlich. PAULING gibt $C-O = 1,42 \pm 0,03$ (Äther) an, während aus Strukturbestimmungen für phenolische C—OH im Mittel $1,37 \pm 0,02$ gefunden wird. Die Abstände $C_3-O_{21} = 1,41$ und $C_{22}-O_{21} = 1,39$ sind dem von PAULING angegebenen Wert sehr nahe. Die Abstände $C_{16}-O_{18} = 1,36$ und $C_{19}-O_{20} = 1,35$ entsprechen denjenigen der phenolischen C—O am besten. Der Abstand $C_{15}-O_{20}$ ist mit 1,32 sehr kurz und $C_{19}-O_{18}$ mit 1,47 sehr lang. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Atom C_{19} von allen Atomen bei der letzten FOURIER-Synthese die größte Verschiebung aufwies (0,058 Å), so daß wir wohl annehmen dürfen, daß es noch nicht ganz an der richtigen Stelle ist.

Unser bester Dank gilt Herrn Prof. Dr. V. PRELOG (Zürich) für die Anregung zu dieser Untersuchung und das Substanzmaterial, der Emil-Barell-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung (Basel) und der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule für Unterstützung der Arbeit und der International Business Machines, Extension Suisse, sowie mehreren Unternehmungen — insbesondere dem Schweizerischen Metall- und Uhrenarbeiterverband, USEGO (Olten) und den Schweizerischen Bundesbahnen — für die Möglichkeit der Benutzung ihrer Lochkartenanlagen. Der Firma Tobler A.-G. (Bern) danken wir für die Überlassung von Lochkarten.

Linear Dependence of Lattice Sums

By PINHAS NAOR

(Received October 29, 1957)

Auszug

Gittersummen, MADELUNG-Konstanten usw. verschiedener Strukturen haben Beziehungen zueinander. Für eine gewisse Strukturenklasse — die Klasse der kubischen Gitterkomplexstrukturen ohne Freiheitsgrad — werden alle Beziehungen aufgezählt, und es wird gezeigt, daß neun Konstanten genügen, um alle andern zu bestimmen.

Abstract

Lattice sums, MADELUNG constants, etc. for various structures are related to each other. For a certain class of structures—those whose sites form invariant cubic lattice complexes—all relations are enumerated and it is shown that nine constants suffice to determine all the others.

1. Introduction

It is well-known that lattices may combine and generate other lattices. Thus, for instance, two simple cubic lattices, suitably combined, form a body-centered cubic lattice; three hexagonal lattices, appropriately added together, form a rhombohedral lattice, etc. These mutual relations are not limited to lattices but may be established also for more complex point sets. Thus, for instance, two face-centered cubic lattices combine to form a diamond structure; two diamond structures—added up suitably—represent a body-centered cubic lattice.

It is a direct consequence of these relations that certain functions of different lattices and structures—in particular, lattice sums, MADELUNG constants, etc.—are also interrelated. The purpose of this paper is to elucidate and state these relations for a certain class of structures, i.e. those structures whose sites form invariant cubic lattice complexes. The subject will be introduced by discussing the analogous problem in two dimensions.

It is important for our further discussion to recall the concept of a lattice complex as defined by NIGGLI (1919) and slightly modified in

Vol. I of the Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (1935). A lattice complex is an infinite set of points (sites) in crystallographic space which are equivalent under at least one of the following operations: Translation, reflexion, rotation, inversion or combinations of these operations. A lattice complex is invariant if its points possess parameter-free coordinates; in other words, the sites of an invariant lattice complex occupy point intersections of symmetry elements.

The lattice functions (lattice sums, MADELUNG constants, etc.) with which we are concerned may be thought of as originating in the following fashion: A species of atoms or ions resides on the sites of a lattice complex. The potential at any point of the crystalline assembly is made up of elementary atomic (ionic) potentials each of which is isotropic with respect to its source; in other words, the theory to be developed in this study applies if, and only if, the mutual potential energy of two atoms depends solely on their distance apart. While no restrictions are imposed regarding the functional form of the atomic potential, it is obvious that the treatment becomes particularly simple if the potential emanating from each atom is of the form Q/r^n where r is the distance from the atom, Q is some constant describing the magnitude of "charge" on the atom and n is a constant exceeding 3. If n is 3 or less the series representing the crystalline potential at some point may diverge. However, in most applications this difficulty is of a formal nature only and not real. Thus, for example, if we are concerned with the case of electrostatic forces between ions—($n = 1$)—the contribution of all ions to the crystalline potential at some point may be split into two parts: a) the potential due to all positive ions and a fictitious uniform negative charge density; b) the potential due to all negative ions and a fictitious uniform positive charge density. The two series thus generated converge both.

Also we make the usual assumption that whenever we investigate the potential at a site occupied by a point charge we disregard the (possibly infinite) self-potential.

2. Some basic relations

Let the edge length of the unit cell (the lattice parameter) be denoted by a ; also let the multiplicity (number of equivalent sites in the unit cell) of the i -th lattice complex type be described by v_i . The name of a lattice complex type is generally designated by a convention described in the Internationale Tabellen zur Bestimmung von

Kristallstrukturen (1935): The space group of highest symmetry in which the lattice complex occurs is given, and also the designation of the corresponding point coordinates in this space group according to the International Tables. Since the number of lattice complex types with which we are concerned in this paper is relatively small we shall adopt a different convention: Lattice complex types will be denoted by their multiplicity in braces. Thus $\{6\}$ describes a lattice complex of multiplicity 6. If ambiguities may arise because of equal multiplicities in different lattice complexes we shall distinguish between the lattice complexes by adding primes.

Finally, let the lattice sum (crystalline potential)—at a point uvw in the unit cell due to the lattice complex $\{v_i\}$ one of whose representative sites possesses point coordinates xyz —be designated as $\varphi(uvw; \{v_i\}, a, xyz)$.

We arrive immediately at one basic set of relations

$$v_j \varphi(uvw; \{v_i\}, a, xyz) = v_i \varphi(xyz; \{v_j\}, a, uvw) \quad (1)$$

where $\{v_j\}$ denotes a lattice complex one of whose representative sites possesses point coordinates uvw . It is assumed, of course, that the same atomic species resides on $\{v_i\}$ and on $\{v_j\}$. The two sides of *reciprocity relation* (1) describe essentially two different modes of summation relating to the same quantity.

Another basic set of relations may be derived on considering *additivity* properties of lattice complexes (it should be recalled that lattices form special cases of lattice complexes). We denote the additivity property as

$$\{v_i\}(a) \oplus \{v_j\}(a) = \{v_k\}(a) \quad (2)$$

or possibly

$$\{v_i\}(a) \oplus \{v_j\}(a) = \{v_k\}(a/2) \quad (3)$$

where \oplus represents "suitably combined". A necessary (but not sufficient) condition for the existence of (2) and (3), resp., is given by

$$v_i + v_j = v_k \quad (4)$$

$$v_i + v_j = 8v_k. \quad (5)$$

It is then obvious that additivity of lattice complexes leads to additivity of lattice sums of the type discussed in the Introduction

$$\begin{aligned} \varphi(uvw; \{v_i\}, a, x_i y_i z_i) + \varphi(uvw; \{v_j\}, a, x_j y_j z_j) \\ = \varphi(uvw; \{v_k\}, a, x_k y_k z_k). \end{aligned} \quad (6)$$

Equations of type (6) are based on the existence of some relation of the type (2). If the basic relation is of type (3), equation (6) must be modified in an obvious fashion.

The discussion in this section refers essentially to structures in three dimensions. However, there exist analogous relations in two dimensions which will be discussed now in some detail.

3. Two-dimensional structures

a) Hexagonal symmetry

There exist three distinct invariant lattice complexes based on the hexagonal lattice. The two-dimensional space groups are described in the new International Tables for X-ray Crystallography (1952) and the names of the various lattice complexes may be deduced quite easily utilizing the convention of the Internationale Tabellen (1935). Table 1 summarizes some notation and properties.

Table 1

Name of lattice complex as used in this study	Name of lattice complex according to usage of the Internationale Tabellen	Coordinates of equivalent point positions within hexagonal unit cell
{1}	$p6m(a)$	00
{2}	$p6m(b)$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \frac{2}{3}\frac{1}{3}$
{3}	$p6m(c)$	$\frac{1}{2}0; 0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}$

The following additivity relations govern these lattices complexes

$$\{1\}(a) \oplus \{1\}(a) = \{2\}(a) \quad (7)$$

$$\{1\}(a) \oplus \{2\}(a) = \{1\}(\frac{1}{3}a\sqrt{3}) \quad (8)$$

$$\{1\}(a) \oplus \{3\}(a) = \{1\}(a/2) \quad (9)$$

These equations give rise to the following additivity relations between lattice sums

$$\varphi(00; \{1\}, a, 00) + \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{1\}, a, 00) = \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) \quad (10)$$

$$\varphi(00; \{1\}, a, 00) + \varphi(00; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) = \varphi(00; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) \quad (11)$$

$$\varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{1\}, a, 00) + \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) = \varphi(00; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) \quad (12)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}0; \{1\}, a, 00) + \varphi(\frac{1}{2}0; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) = \varphi(\frac{1}{2}0; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) \quad (13)$$

$$\varphi(00; \{1\}, a, 00) + \varphi(00; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) = \varphi(00; \{1\}, a/2, 00) \quad (14)$$

$$\varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{1\}, a, 00) + \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) = \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{1\}, a/2, 00) \quad (15)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}0; \{1\}, a, 00) + \varphi(\frac{1}{2}0; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) = \varphi(00; \{1\}, a/2, 00) \quad (16)$$

Also three reciprocity relations may be derived

$$\varphi(00; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) = 2\varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{1\}, a, 00) \quad (17)$$

$$\varphi(00; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) = 3\varphi(\frac{1}{2}0; \{1\}, a, 00) \quad (18)$$

$$2\varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) = 3\varphi(\frac{1}{2}0; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}). \quad (19)$$

Two of the relations (10)–(19) are redundant though the whole set is consistent. Since there exist eight independent equations connecting nine quantities we may define all potentials in terms of one potential— $\varphi(00; \{1\}, 00)$, say. Table 2 summarizes these relations.

Table 2

$$\begin{aligned} \varphi(00; \{1\}, a, 00) &= \varphi(00; \{1\}, a, 00) \\ \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{1\}, a, 00) &= \frac{1}{2} [\varphi(00; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) - \varphi(00; \{1\}, a, 00)] \\ \varphi(\frac{1}{2}0; \{1\}, a, 00) &= \frac{1}{3} [\varphi(00; \{1\}, a/2, 00) - \varphi(00; \{1\}, a, 00)] \\ \varphi(00; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) &= \varphi(00; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) - \varphi(00; \{1\}, a, 00) \\ \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) &= \frac{1}{2} [\varphi(00; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) + \varphi(00; \{1\}, a, 00)] \\ \varphi(\frac{1}{2}0; \{2\}, a, \frac{1}{3}\frac{2}{3}) &= \frac{1}{3} [\varphi(00; \{1\}, \frac{1}{6}a\sqrt{3}, 00) + \varphi(00; \{1\}, a, 00) \\ &\quad - \varphi(00; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) - \varphi(00; \{1\}, a/2, 00)] \\ \varphi(00; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) &= \varphi(00; \{1\}, a/2, 00) - \varphi(00; \{1\}, a, 00) \\ \varphi(\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) &= \frac{1}{2} [\varphi(00; \{1\}, \frac{1}{6}a\sqrt{3}, 00) + \varphi(00; \{1\}, a, 00) \\ &\quad - \varphi(00; \{1\}, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, 00) - \varphi(00; \{1\}, a/2, 00)] \\ \varphi(\frac{1}{2}0; \{3\}, a, \frac{1}{2}0) &= \frac{1}{3} [2\varphi(00; \{1\}, a/2, 00) + \varphi(00; \{1\}, a, 00)] \end{aligned}$$

The function $\varphi(00; \{1\}, 00)$ on the right hand side of the equations in Table 2 appears with various parameters— $a, \frac{1}{3}a\sqrt{3}, a/2, \frac{1}{6}a\sqrt{3}$. Obviously, if the atomic potential is of the form Q/r^n , the various function values—depending on different parameter values—are related to each other by

$$\varphi(00; \{1\}, \theta, 00) = \frac{1}{\theta^n} \varphi(00; \{1\}, 1, 00).$$

Thus in this case the treatment becomes numerically tractable.

b) Square symmetry

We wish to interrelate the three functions:

$$\varphi(00; \{1\}, a, 00), \quad \varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{1\}, a, 00), \quad \varphi(\frac{1}{2}0; \{1\}, a, 00),$$

where $\{1\}$ denotes the square lattice. Applying additivity and reciprocity relations we arrive at the equations of Table 3.

Table 3

$$\begin{aligned} \varphi(00; \{1\}, a, 00) &= \varphi(00; \{1\}, a, 00) \\ \varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{1\}, a, 00) &= \varphi(00; \{1\}, \frac{1}{2}a\sqrt{2}, 00) - \varphi(00; \{1\}, a, 00) \\ \varphi(\frac{1}{2}0; \{1\}, a, 00) &= \frac{1}{2} [\varphi(00; \{1\}, a/2, 00) - \varphi(00; \{1\}, \frac{1}{2}a\sqrt{2}, 00)] \end{aligned}$$

Again only one independent lattice sum exists.

4. Three-dimensional structures of cubic symmetry

There exist 19 invariant lattice complexes of cubic symmetry; they are described in the Internationale Tabellen (1935) (p. 445—449). However, of these 19 lattice complexes six form three enantiomorphous pairs. Thus, for our purposes 16 invariant cubic lattice complexes only need to be considered; they are summarized in Table 4.

Table 4

Name of lattice complex as used in this study	Name of lattice complex according to usage of the Internationale Tabellen	Coordinates of equivalent point positions within cubic unit cell
{ 1 }	$O_h^1 - Pm\bar{3}m$ (a)	000
{ 2 }	$O_h^9 - Im\bar{3}m$ (a)	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
{ 3 }	$O_h^1 - Pm\bar{3}m$ (c)	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{0}$ Q
{ 4 }	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$ (a)	000; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{0}$ Q
{ 4' }	$O^6 - P4_3\bar{3}$ (a) ($O^7 - P4_1\bar{3}$ (a))	$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$; $\frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}$ Q
{ 6 }	$O_h^9 - Im\bar{3}m$ (b)	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{0}$ Q; $\frac{1}{2}00$ Q
{ 6' }	$O_h^3 - Pm\bar{3}n$ (c)	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}\bar{0}$ Q
{ 8 }	$O_h^7 - Fd\bar{3}m$ (a)	000; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{0}$ Q; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ Q
{ 8' }	$O^8 - I4_1\bar{3}$ (a) ($O^8 - I4_1\bar{3}$ (b))	$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$; $\frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}$ Q; $\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$; $\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}$ Q
{12 }	$O_h^9 - Im\bar{3}m$ (d)	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{4}\frac{1}{2}0$ Q; $\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$ Q
{12' }	$O^8 - I4_1\bar{3}$ (c) ($O^8 - I4_1\bar{3}$ (d))	$\frac{1}{8}0\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{8}0\frac{3}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{5}{8}\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{7}{8}\frac{1}{4}\bar{0}$ Q
{12'' }	$T_d^6 - I\bar{4}3d$ (a)	$\frac{3}{8}0\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{1}{8}0\frac{3}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{7}{8}\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{5}{8}\frac{1}{4}\bar{0}$ Q
{16 }	$O_h^7 - Fd\bar{3}m$ (c)	$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$ Q; $\frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$ Q; $\frac{1}{8}\frac{7}{8}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{8}\frac{5}{8}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{8}\frac{7}{8}\bar{0}$ Q; $\frac{5}{8}\frac{5}{8}\bar{0}$ Q
{16' }	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ (b)	$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$; $\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$; $\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$; $\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}$; $\frac{1}{8}\frac{3}{8}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{8}\frac{7}{8}\bar{0}$ Q; $\frac{1}{8}\frac{5}{8}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{8}\frac{5}{8}\bar{0}$ Q
{24 }	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ (c)	$\frac{1}{8}0\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{5}{8}\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{5}{8}0\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{1}{8}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ Q; $\frac{7}{8}0\frac{3}{4}$ Q; $\frac{3}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ Q; $\frac{3}{8}0\frac{3}{4}$ Q; $\frac{7}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ Q
{24' }	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ (d)	$\frac{3}{8}0\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{7}{8}\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{7}{8}0\frac{1}{4}\bar{0}$ Q; $\frac{3}{8}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ Q; $\frac{5}{8}0\frac{3}{4}$ Q; $\frac{1}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ Q; $\frac{1}{8}0\frac{3}{4}$ Q; $\frac{5}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ Q

Next all the additivity relations of invariant lattice complexes have to be established. There are 14 of them:

$$\{1\}(a) \oplus \{1\}(a) = \{2\}(a) \quad (20)$$

$$\{1\}(a) \oplus \{3\}(a) = \{4\}(a) \quad (21)$$

$$\{2\}(a) \oplus \{6\}(a) = \{1\}(a/2) \quad (22)$$

$$\{3\}(a) \oplus \{3\}(a) = \{6\}(a) \quad (23)$$

$$\{4\}(a) \oplus_{\text{I}} \{4\}(a) = \{1\}(a/2) \quad (24)$$

$$\{4\}(a) \oplus_{\text{II}} \{4\}(a) = \{8\}(a) \quad (25)$$

$$\{4'\}(a) \oplus \{4'\}(a) = \{8'\}(a) \quad (26)$$

$$\{6'\}(a) \oplus \{6'\}(a) = \{12\}(a) \quad (27)$$

$$\{8\}(a) \oplus \{8\}(a) = \{2\}(a/2) \quad (28)$$

$$\{8'\}(a) \oplus \{8'\}(a) = \{16'\}(a) \quad (29)$$

$$\{12'\}(a) \oplus \{12'\}(a) = \{24\}(a) \quad (30)$$

$$\{12''\}(a) \oplus \{12''\}(a) = \{24'\}(a) \quad (31)$$

$$\{16\}(a) \oplus \{16\}(a) = \{4\}(a/2) \quad (32)$$

$$\{24\}(a) \oplus \{24'\}(a) = \{6'\}(a/2) \quad (33)$$

The Roman numeral subscripts of \oplus in equations (24) and (25) describe the well known fact that two face-centered cubic lattices may be combined in two different ways:

a) to form a simple cubic lattice, b) to form a diamond structure.

In contradistinction to the two-dimensional case there are pairs of invariant cubic lattice complexes which do not coexist, e.g. the diamond structure and the simple cubic lattice do not appear together in any space group. This fact decreases appreciably the number of lattice sums under consideration (and also, of course, the number of meaningful reciprocity relations).

Table 5 details all lattice sums of invariant cubic lattice complexes with respect to invariant point positions.

The program of this study is to enumerate the relations between the 61 lattice sums of Table 5 and—possibly—exhaust them. The final results may be set forth in terms of lattice sums on symmetry intersection points with respect to invariant lattice complexes; it appears, however, to be more convenient to present them in a slightly different fashion: Certain points—not necessarily invariant—are selected in the unit cell of the simple cubic lattice; standard lattice sums (whose source is the simple cubic lattice) are calculated on these points. All lattice sums on symmetry intersection points which originate from invariant lattice complexes will be expressed in terms of the standard lattice sums.

Table 5

Lattice complex	Representative point coordinates of lattice complex xyz	Coordinates of invariant point uvw	Number of lattice sums
{ 1 }	000	000; $\frac{111}{222}$; $0\frac{11}{22}$; $\frac{1}{2}00$	4
{ 2 }	000	000; $\frac{111}{444}$; $0\frac{11}{22}$; $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$	4
{ 3 }	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	000; $\frac{111}{222}$; $0\frac{11}{22}$; $\frac{1}{2}00$	4
{ 4 }	000	000; $\frac{111}{222}$; $\frac{111}{444}$; $0\frac{11}{44}$	4
{ 4' }	$\frac{111}{888}$	$\frac{111}{888}$; $\frac{555}{888}$	2
{ 6 }	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	000; $0\frac{11}{22}$; $\frac{111}{444}$; $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$	4
{ 6' }	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$	000; $0\frac{11}{22}$; $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$; $\frac{111}{444}$; $\frac{1}{4}10$	5
{ 8 }	000	000; $\frac{111}{222}$; $\frac{111}{888}$; $\frac{355}{888}$	4
{ 8' }	$\frac{111}{888}$	$\frac{111}{888}$; $\frac{777}{888}$; $\frac{101}{888}$; $\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	4
{ 12 }	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$	000; $0\frac{11}{22}$; $\frac{111}{444}$; $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$	4
{ 12' }	$\frac{1}{8}0\frac{1}{4}$	$\frac{111}{888}$; $\frac{777}{888}$; $\frac{101}{888}$; $\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	4
{ 12'' }	$\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	$\frac{111}{888}$; $\frac{777}{888}$; $\frac{101}{888}$; $\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	4
{ 16 }	$\frac{111}{888}$	000; $\frac{111}{222}$; $\frac{111}{888}$; $\frac{555}{888}$	4
{ 16' }	$\frac{111}{888}$	000; $\frac{111}{888}$; $\frac{101}{888}$; $\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	4
{ 24 }	$\frac{1}{8}0\frac{1}{4}$	000; $\frac{111}{888}$; $\frac{101}{888}$; $\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	4
{ 24' }	$\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	000; $\frac{111}{888}$; $\frac{101}{888}$; $\frac{3}{8}0\frac{1}{4}$	4

61

Let the following be defined:

$$\varphi(000; \{1\}, 000) = \alpha \quad (34)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{1\}, 000) = \beta \quad (35)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}00; \{1\}, 000) = \gamma \quad (36)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{1\}, 000) = \delta \quad (37)$$

$$\varphi(\frac{111}{444}; \{1\}, 000) = \varepsilon \quad (38)$$

$$\varphi(\frac{1}{4}0\frac{1}{2}; \{1\}, 000) = \zeta \quad (39)$$

$$\varphi(0\frac{11}{44}; \{1\}, 000) = \eta \quad (40)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{11}{44}; \{1\}, 000) = \iota \quad (41)$$

$$\varphi(\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{1\}, 000) + \varphi(\frac{1}{4}00; \{1\}, 000) = 2\kappa \quad (42)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{1\}, 000) + 3\varphi(\frac{333}{888}; \{1\}, 000) = 4\lambda \quad (43)$$

$$\varphi(\frac{333}{888}; \{1\}, 000) + 3\varphi(\frac{311}{888}; \{1\}, 000) = 4\mu \quad (44)$$

$$\varphi(0\frac{11}{88}; \{1\}, 000) + \varphi(\frac{1}{2}\frac{33}{88}; \{1\}, 000) = 2\nu \quad (45)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{1\}, 000) = \xi \quad (46)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{11}{88}; \{1\}, 000) + \varphi(0\frac{33}{88}; \{1\}, 000) = 2\pi \quad (47)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{1\}, 000) + \varphi(\frac{1}{4}\frac{33}{88}; \{1\}, 000) = 2\rho \quad (48)$$

$$\varphi(0\frac{1}{8}\frac{3}{8}; \{1\}, 000) + \varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{3}{8}; \{1\}, 000) = 2\sigma \quad (49)$$

$$\begin{aligned} & \varphi(0\frac{1}{8}\frac{1}{4}; \{1\}, 000) + \varphi(0\frac{3}{8}\frac{1}{4}; \{1\}, 000) \\ & + \varphi(\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{4}; \{1\}, 000) + \varphi(\frac{1}{2}\frac{3}{8}\frac{1}{4}; \{1\}, 000) = 4\tau \end{aligned} \quad (50)$$

Consider the simple cubic lattice with parameter $a/2$ as a combination of 8 interlacing simple cubic lattices with parameter a . It is obvious that the following holds:

$$\alpha(a) + 3\beta(a) + 3\gamma(a) + \delta(a) = \alpha(a/2) \quad (51)$$

$$8\varepsilon(a) = \delta(a/2) \quad (52)$$

$$4\zeta(a) + 4\kappa(a) = \gamma(a/2) \quad (53)$$

$$4\eta_1(a) + 4\iota(a) = \beta(a/2) \quad (54)$$

$$4\lambda(a) + 4\mu(a) = \varepsilon(a/2) \quad (55)$$

$$2\nu(a) + 2\pi(a) + 4\sigma(a) = \eta(a/2) \quad (56)$$

$$4\xi(a) + 4\rho(a) = \iota(a/2) \quad (57)$$

$$8\tau(a) = \zeta(a/2) \quad (58)$$

We arrive then at the final results regarding linear relations between the 61 lattice sums under consideration:

$$\varphi(000; \{1\}, 000) = \alpha \quad (59)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{1\}, 000) = \delta \quad (60)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{1\}, 000) = \beta \quad (61)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}00; \{1\}, 000) = \gamma \quad (62)$$

$$\varphi(000; \{2\}, 000) = \alpha + \delta \quad (63)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{2\}, 000) = \beta + \gamma \quad (64)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{2\}, 000) = 2\varepsilon \quad (65)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \{2\}, 000) = 2\zeta \quad (66)$$

$$\varphi(000; \{3\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = 3\beta \quad (67)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{3\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = 3\gamma \quad (68)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{3\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = \alpha + 2\beta \quad (69)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}00; \{3\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = \delta + 2\gamma \quad (70)$$

$$\varphi(000; \{4\}, 000) = \alpha + 3\beta \quad (71)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{4\}, 000) = \delta + 3\gamma \quad (72)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{4\}, 000) = 4\varepsilon \quad (73)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{4\}, 000) = 2\eta + 2\iota \quad (74)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{4'\}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = \alpha + 3\iota \quad (75)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{4'\}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = \delta + 3\eta \quad (76)$$

$$\varphi(000; \{6\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = 3\beta + 3\gamma \quad (77)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{6\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = \alpha + 2\beta + 2\gamma + \delta \quad (78)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{6\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = 6\varepsilon \quad (79)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \{6\}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = 2\zeta + 4\kappa \quad (80)$$

$$\varphi(000; \{6'\}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = 6\zeta \quad (81)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{6'\}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = 2\zeta + 4\kappa \quad (82)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \{6'\}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = \alpha + \gamma + 4\iota \quad (83)$$

$$\varphi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \{6'\}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = \beta + \delta + 4\eta \quad (84)$$

$$\varphi(\frac{111}{444}; \{6'\}, \frac{10}{40}) = 6\eta \quad (85)$$

$$\varphi(000; \{8\}, 000) = \alpha + 3\beta + 4\varepsilon \quad (86)$$

$$\varphi(\frac{111}{222}; \{8\}, 000) = \delta + 3\gamma + 4\varepsilon \quad (87)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{8\}, 000) = 8\lambda \quad (88)$$

$$\varphi(\frac{555}{888}; \{8\}, 000) = 8\mu \quad (89)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{8'\}, \frac{111}{888}) = \alpha + \delta + 3\eta + 3\iota \quad (90)$$

$$\varphi(\frac{777}{888}; \{8'\}, \frac{111}{888}) = 2\varepsilon + 6\zeta \quad (91)$$

$$\varphi(\frac{1}{8}0\frac{1}{4}; \{8'\}, \frac{111}{888}) = 4\nu + 4\xi \quad (92)$$

$$\varphi(\frac{3}{8}0\frac{1}{4}; \{8'\}, \frac{111}{888}) = 4\pi + 4\xi \quad (93)$$

$$\varphi(000; \{12\}, \frac{10}{40}) = 12\zeta \quad (94)$$

$$\varphi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \{12\}, \frac{10}{40}) = 4\zeta + 8\kappa \quad (95)$$

$$\varphi(\frac{111}{444}; \{12\}, \frac{10}{40}) = 6\eta + 6\iota \quad (96)$$

$$\varphi(\frac{10}{40}; \{12\}, \frac{10}{40}) = \alpha + \beta + \gamma + \delta + 4\eta + 4\iota \quad (97)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{12'\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = 6\nu + 6\xi \quad (98)$$

$$\varphi(\frac{777}{888}; \{12'\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = 6\pi + 6\xi \quad (99)$$

$$\varphi(\frac{1}{8}0\frac{1}{4}; \{12'\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = \alpha + \delta + 2\zeta + 8\rho \quad (100)$$

$$\varphi(\frac{3}{8}0\frac{1}{4}; \{12'\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = \beta + \gamma + 2\zeta + 8\xi \quad (101)$$

$$\varphi(\frac{3}{8}0\frac{1}{4}; \{12''\}, \frac{3}{8}0\frac{1}{4}) = \alpha + \delta + 2\zeta + 8\xi \quad (102)$$

$$\varphi(\frac{7}{8}0\frac{1}{4}; \{12''\}, \frac{3}{8}0\frac{1}{4}) = \beta + \gamma + 2\zeta + 8\rho \quad (103)$$

$$\varphi(000; \{16\}, \frac{111}{888}) = 16\lambda \quad (104)$$

$$\varphi(\frac{111}{222}; \{16\}, \frac{111}{888}) = 16\mu \quad (105)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{16\}, \frac{111}{888}) = \alpha + 3\beta + 6\eta + 6\iota \quad (106)$$

$$\varphi(\frac{555}{888}; \{16\}, \frac{111}{888}) = \delta + 3\gamma + 6\eta + 6\iota \quad (107)$$

$$\varphi(000; \{16'\}, \frac{111}{888}) = 8\lambda + 8\mu \quad (108)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{16'\}, \frac{111}{888}) = \alpha + \delta + 2\varepsilon + 3\eta + 3\iota + 6\zeta \quad (109)$$

$$\varphi(\frac{1}{8}0\frac{1}{4}; \{16'\}, \frac{111}{888}) = 4\nu + 4\pi + 8\xi \quad (110)$$

$$\varphi(\frac{3}{8}0\frac{1}{4}; \{16'\}, \frac{111}{888}) = 8\rho + 8\sigma \quad (111)$$

$$\varphi(000; \{24\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = 24\tau \quad (112)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{24\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = 6\nu + 6\pi + 12\xi \quad (113)$$

$$\varphi(\frac{1}{8}0\frac{1}{4}; \{24\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = \alpha + \beta + \gamma + \delta + 4\zeta + 8\rho + 8\xi \quad (114)$$

$$\varphi(\frac{3}{8}0\frac{1}{4}; \{24\}, \frac{1}{8}0\frac{1}{4}) = 2\beta + 2\gamma + 4\kappa + 8\rho + 8\xi \quad (115)$$

$$\varphi(000; \{24'\}, \frac{3}{8}0\frac{1}{4}) = 24\tau \quad (116)$$

$$\varphi(\frac{111}{888}; \{24'\}, \frac{3}{8}0\frac{1}{4}) = 12\rho + 12\sigma \quad (117)$$

$$\varphi(\frac{1}{8}0\frac{1}{4}; \{24'\}, \frac{3}{8}0\frac{1}{4}) = 2\beta + 2\gamma + 4\kappa + 8\rho + 8\xi \quad (118)$$

$$\varphi(\frac{3}{8}0\frac{1}{4}; \{24'\}, \frac{3}{8}0\frac{1}{4}) = \alpha + \beta + \gamma + \delta + 4\zeta + 8\rho + 8\xi \quad (119)$$

The 61 lattice sums under consideration have been expressed in terms of 17 quantities defined by the identities (34)–(50); these quantities are connected by (at least) 8 further relations—equations (51)–(58). Thus there exist (at most) 9 independent lattice sums.

5. Some examples

It has been shown by the author¹—using purely geometrical arguments—that the following relations exist connecting different MADELUNG constants:

$$2M_{\text{CsCl}} = 2M_{\text{ZnS}} - M_{\text{NaCl}} \quad (120)$$

$$M_{\text{CaF}_2} = 2M_{\text{ZnS}} + 2M_{\text{CsCl}} \quad (121)$$

$$M_{\text{Li}_3\text{Bi}} = 8M_{\text{ZnS}} - 4M_{\text{CsCl}} = 4M_{\text{NaCl}} + 4M_{\text{CsCl}} \quad (122)$$

M_{compound} in (120), (121) and (122) denotes the MADELUNG constant with respect to the edge length of the cubic unit cell². Relations (120) and (121) were also discussed by BERTAUT (1954) and by FUMI and TOSI (1957). In these two relations the numerical values of all constants are known by independent computations and the correctness of the equations may be verified “empirically”.

Relation (122) appears to be the first method of computing the value of $M_{\text{Li}_3\text{Bi}} = 22.1219$. In this section we shall prove these relations using the tools developed in previous sections. In the following, crystalline potentials of *electrostatic* origin will be denoted by capital Latin letters corresponding to the Greek letters of Section 4 which describe all crystalline potentials under consideration in this study, i.e. those composed of isotropic atomic potentials. Thus, for instance, $A(a)$ signifies the potential at a lattice point of a simple cubic lattice of unit cell edge length a on whose lattice points reside positive electric charges of unit magnitude (neutralized by a uniform negative background). If the argument a of the crystalline potential function is not explicitly written it is taken to have unit magnitude. Also it should be recalled that for electrostatic potentials a basic relation holds

$$F(k) = \frac{1}{k} F(1). \quad (123)$$

Now by first principles we arrive at the following definitions of five MADELUNG constants:

$$M_{\text{NaCl}} = -A - 3B + 3G + D \quad (124)$$

$$M_{\text{ZnS}} = -A - 3B + 4E \quad (125)$$

¹ Unpublished work.

² If M'_{compound} denotes the MADELUNG constant with respect to the shortest anion-cation distance, relations (120) – (122) are transformed into

$$M'_{\text{CsCl}} = 2M'_{\text{ZnS}} - \frac{1}{2}\sqrt{3}M'_{\text{NaCl}} \quad (120')$$

$$M'_{\text{CaF}_2} = 2M'_{\text{ZnS}} + M'_{\text{CsCl}} \quad (121')$$

$$M'_{\text{Li}_3\text{Bi}} = 8M'_{\text{ZnS}} - 2M'_{\text{CsCl}} \quad (122')$$

$$M_{\text{CsCl}} = -A + D \quad (126)$$

$$\begin{aligned} M_{\text{CaF}_2} &= -2A - A\left(\frac{1}{2}\right) - 6B + D\left(\frac{1}{2}\right) + 8E \\ &= -4A - 6B + 2D + 8E \end{aligned} \quad (127)$$

$$\begin{aligned} M_{\text{Li}_3\text{Bi}} &= -5A - A\left(\frac{1}{2}\right) - 15B + 9G + 3D + D\left(\frac{1}{2}\right) + 8E \\ &= -7A - 15B + 9G + 5D + 8E. \end{aligned} \quad (128)$$

Combining (51) and (123) we find that

$$A - 3B - 3G - D = 0. \quad (129)$$

Also by (52)

$$8E = D\left(\frac{1}{2}\right) = 2D, \quad (130)$$

so that

$$\begin{aligned} -2A + 2D &= -2A + 8E + A - 3B - 3G - D \\ &= [-2A - 6B + 8E] - [-A - 3B + 3G + D]. \end{aligned} \quad (131)$$

Equations (120) and (131) are essentially identical.

Next consider the resolution of the right hand side of (127) into two parts

$$-4A - 6B + 2D + 8E = [-2A - 6B + 8E] + [-2A + 2D], \quad (132)$$

which proves relation (121). Finally (122) is derived by the following considerations:

$$\begin{aligned} -7A - 15B + 9G + 5D + 8E &= [-8A - 24B + 32E] \\ &\quad - [-4A + 4D] - [3A - 9B - 9G - 3D]. \end{aligned} \quad (133)$$

Since the terms inside the square brackets on the extreme right hand side of (133) equal zero by (129) we have established identity (122).

6. Comments

Underlying the relations between different lattice sums are two basic assumptions: a) The elementary atomic potentials comprising the crystalline potential are isotropic. b) The elementary atomic potentials are invariant under change of the lattice constant; no distortion—not even of isotropic character—takes place on expanding or contracting the crystalline assembly. In other words, we assume that some property exists which possesses spherical symmetry within a framework possessing cubic symmetry¹.

¹ In fact, we make an even farther reaching assumption: The point symmetry of the sites of an invariant cubic lattice complex is not necessarily cubic. Thus, for instance, the (highest possible) point symmetry of lattice complex sites in the case of $\{16\}$ ($O_h^7 - Fd\bar{3}m(c)$) is the trigonal $D_{3d} - \bar{3}m$.

It is this "excess of symmetry" which generates the relationship between lattice sums.

While any functional form of the isotropic atomic potential is sufficient to produce the relations, numerical procedures are particularly simple if the elementary potential is of the form Q/r^n . It appears that in this family of functional forms the case $n = 1$ is of major importance. The standard potentials A, B, G, D, \dots which are used in this case are simply the EWALD sums at certain points in the fundamental domain of the simple cubic lattice or linear combinations of such EWALD sums. HUND (1935) and BIRMAN (1955) calculated a number of EWALD sums and those of interest in connection with this study are reproduced in Table 6. Free spaces have been left for crystalline potentials of interest whose values seem not to have been published yet. Of the 11 values reported in Table 6, six (at most) are linearly independent.

Our choice of the class of structures under consideration—atomic sites forming invariant cubic lattice complexes—is somewhat arbitrary;

Table 6

Crystalline potential	Value	Source
$A = \psi(000)$	- 2.8373	HUND (1935)
$B = \psi(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	- 0.58252	HUND (1935)
$G = \psi(\frac{1}{2}00)$	- 0.09593	HUND (1935)
$D = \psi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	- 0.80193	HUND (1935)
$E = \psi(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$	- 0.20048	HUND (1935)
$Z = \psi(\frac{1}{4}0\frac{1}{2})$		not available yet
$Y = \psi(0\frac{1}{4}\frac{1}{4})$	+ 0.23941	HUND (1935)
$J = \psi(\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$	- 0.53067	HUND (1935)
$K = \frac{1}{2}[\psi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) + \psi(\frac{1}{4}00)]$		not available yet
$L = \frac{1}{4}[\psi(\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}) + 3\psi(\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8})]$	+ 0.435	computed from HUND's (1935) values
$M = \frac{1}{4}[\psi(\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}) + 3\psi(\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8})]$	- 0.535	computed from HUND's (1935) values
$N = \frac{1}{2}[\psi(0\frac{1}{8}\frac{1}{8}) + \psi(\frac{1}{2}\frac{3}{8}\frac{3}{8})]$		not available yet
$X = \psi(\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8})$	- 0.2790	BIRMAN (1955)
$P = \frac{1}{2}[\psi(\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{1}{8}) + \psi(0\frac{3}{8}\frac{3}{8})]$		not available yet
$R = \frac{1}{2}[\psi(\frac{1}{4}\frac{1}{8}\frac{1}{8}) + \psi(\frac{1}{4}\frac{3}{8}\frac{3}{8})]$	+ 0.0133 ¹	computed from BIRMAN's (1955) values
$S = \frac{1}{2}[\psi(0\frac{1}{8}\frac{3}{8}) + \psi(\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{3}{8})]$		not available yet
$T = \frac{1}{4}[\psi(0\frac{1}{8}\frac{1}{4}) + \psi(0\frac{3}{8}\frac{1}{4}) + \psi(\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{1}{4}) + \psi(\frac{1}{2}\frac{3}{8}\frac{1}{4})]$		not available yet

¹ This value was computed from BIRMAN's values of $\psi(\frac{1}{4}\frac{1}{8}\frac{1}{8})$ and $\psi(\frac{1}{4}\frac{3}{8}\frac{3}{8})$; an alternative would have been $R = \frac{1}{2}J - X$; this results in $R = +0.0137$.

however, it seems to be the only method of restricting the number of structures in a rational manner. Also—what is possibly even more important than the above argument—this appears to be the most practical choice, since most ionic structures (if cubic) tend to belong to this class. However, we may obtain values of the electrostatic potential (and others) at other sites by very similar reasoning; in fact, if we explore a fundamental domain of the simple cubic lattice and tabulate the results, we can find the lattice sums of any cubic structure. Symmetries other than cubic are of less practical importance and relationships depend on parameters such as axial ratios, etc.; they will not be dealt with in this paper.

We have shown that in the two-dimensional case one independent lattice sum exists; in three dimensions we arrived at nine independent lattice sums. It must be emphasized that this number of independent lattice sums represents an upper limit, in other words this number is certainly *sufficient*, but it has not been shown that this number is also *necessary*. Though the author has no rigorous proof, it is possible to put forward general arguments in favour of a reasonable conjecture that this is indeed the case, i. e. that this number of independent lattice sums represents also a lower limit:

Point coordinates of invariant lattice complex sites are either zero or multiples of $\frac{1}{8}$. Let us adopt the procedure originally due to HUND (1935) of considering the simple cubic lattice with parameter $a/2$ as a combination of 8 interlacing simple cubic lattices with parameter a . With respect to the smaller simple cubic lattice (parameter $a/2$) the original invariant point positions have coordinates which are multiples of $\frac{1}{4}$ (or zero). There are 10 distinct, non-equivalent possible point positions of this nature: 000, $\frac{1}{4}00$, $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}0\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$. Hence there exist exactly 10 relations of the form exhibited in (51)–(58), in which multiples of $\frac{1}{8}$ make their appearance as point coordinates. But of these 10 relations, two are not concerned with invariant point positions: $\frac{1}{4}00$ (with respect to the lattice of parameter $a/2$) is $\frac{1}{8}00$, $\frac{3}{8}00$, $\frac{1}{8}0\frac{1}{2}$, $\frac{3}{8}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ and $\frac{3}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ with respect to the lattices of parameter a ; $\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (with respect to the lattice of parameter $a/2$) is $\frac{1}{8}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{8}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ with respect to the lattices of parameter a . These point positions do not appear in any of the 16 invariant lattice complexes and therefore their corresponding 2 relations may be discarded (for our purposes). The remaining 8 relations are displayed in (51)–(58) and they reduce the number of originally needed constants from 17 to 9.

This chain of reasoning does not constitute a proof, but it is quite clear from it that, if any further relations exist between lattice sums, they must have originated from a radically different source.

A short note by the author on "Linear relations in crystalline potential problems" was published some time ago [NAOR (1954)].

References

- F. BERTAUT (1954), Sur les relations linéaires entre constantes de MADELUNG. C. R. Acad. Sci. [Paris] **239**, 234–235.
- J. BIRMAN (1955), Effect of overlap on electrostatic lattice potentials in ionic crystals. Physic. Rev. **97**, 897–902.
- F. G. FUMI and M. P. TOSI (1957), On the NAOR relations between MADELUNG constants for cubic ionic lattices. Phil. Mag. [8] **2**, 284–285.
- F. HUND (1935), Vergleich der elektrostatischen Energien einiger Ionengitter. Z. Physik. **94**, 11–21.
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Band I, Berlin 1935.
- International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Birmingham 1952.
- P. NAOR (1954), Linear relations in crystalline potential problems. Bulletin of the Research Council of Israel, **3**, 439.
- P. NIGGLI (1919), Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig.

Department of Metallurgy,
Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

Über die Möglichkeit der Beschreibung kristallphysikalischer Eigenschaften durch Flächen

Von **H. WONDRA TSCH EK**

(Eingegangen am 12. Oktober 1957)

Abstract

The representation of tensor properties of crystals by surfaces is studied. It appears that the cylindrical invariants (linear and higher grades) are particularly important in this respect. Their significance is examined and illustrated by examples.

Auszug

Es wird untersucht, auf welche Art man kristallphysikalische Eigenschaften von Tensorcharakter durch Flächen beschreiben kann. Dabei stellt sich heraus, daß in dieser Aufgabe die Zylinderinvarianten (lineare und solche höheren Grades) eine besondere Rolle spielen. Die Bedeutung dieser Invarianten wird näher betrachtet und an Hand von Beispielen erläutert.

1. Allgemeine Gesichtspunkte

Kristallphysikalische Eigenschaften sind im allgemeinen richtungsabhängig. Diese Richtungsabhängigkeit wird in vielen Fällen durch das Verhalten von Tensoren beschrieben. Einen anschaulichen und oft ausreichenden Überblick über diese Änderung der betreffenden Eigenschaft mit der Richtung gewinnt man, wenn es gelingt, die betreffende Größe durch eine Fläche darzustellen. Nicht jeder Tensor läßt sich aber durch eine *einfache* Fläche veranschaulichen, und es erhebt sich die Frage, welche Tensoren oder welche Kombinationen von Tensor-komponenten eine solche Darstellung erlauben. Daß es einerseits solche Tensoren gibt, zeigt z. B. die Möglichkeit der vollständigen Beschreibung der Dielektrizitätskonstanten durch (im allgemeinen dreiachsige) Ellipsoide; daß andererseits nicht jeder Tensor diese Darstellung zuläßt, beweist der Elastizitätstensor. Es gibt aber Flächen, die jeweils einen Teil der Eigenschaften des Elastizitätstensors wiedergeben, und die zusammen ihn vollständig charakterisieren. Dies ist

schon lange bekannt, s. z. B. W. VOIGT¹, bei dem man auch andere physikalische Eigenschaften durch Flächen dargestellt findet. Wir werden weiter unten noch darauf zurückkommen.

Es sind also die Bedingungen zu suchen, die ein Tensor oder ein irgendwie aus Tensorkomponenten aufgebauter Ausdruck Ψ erfüllen muß, damit man ihm eine einfache Fläche zuordnen kann. Eine *einfache Fläche* soll dabei folgende Eigenschaften besitzen: Jeder Strahl vom Ursprung O aus soll die Fläche höchstens in einem Punkt P schneiden, wobei dieser Punkt auch der Ursprung selbst sein darf. Der Abstand dieses Punktes vom Ursprung, $\overline{OP} = r$, soll eine umkehrbar eindeutige Funktion der Größe der jeweiligen Eigenschaft in Richtung \vec{OP} sein: $r = r(\Psi)$.

Die Lösung der vorliegenden Frage ergibt sich aus einer einfachen Überlegung. Um sie durchzuführen, beziehen wir den Kristall auf das übliche orthogonale Achsenkreuz xyz . Die Richtung \vec{OP} fassen wir als die z' -Achse eines anderen, gegenüber dem ersten gedrehten, orthogonalen Koordinatensystems $x'y'z'$ auf. Auf der z' -Achse soll dann eindeutig der Punkt P angegeben werden können. Seine Entfernung von O ist das Maß der physikalischen Eigenschaft in Richtung der z' -Achse. Durchläuft z' alle Richtungen des Raumes, so erhält man durch Verbindung aller so erhaltenen Punkte P die gesuchte Fläche.

Die Richtungsabhängigkeit eines beliebigen Ausdrucks Ψ läßt sich aus den Transformationseigenschaften der ihn aufbauenden Tensorkomponenten bestimmen. Ψ wird im allgemeinen nicht nur von der Lage der z' -Achse, sondern auch von der der x' -Achse (die y' -Achse ist damit von selbst festgelegt) abhängen. Um also Ψ wie P als Funktion der Richtung z' allein zu erhalten (das verlangt ja die Möglichkeit der Beschreibung von Ψ durch die Fläche), muß Ψ entweder unabhängig sein von beliebigen Drehungen um die z' -Achse, oder die x' -Achse muß durch irgendeine Nebenbedingung festgelegt werden. Wir verfolgen nur den ersten Fall weiter², in dem also Ψ invariant sein muß gegenüber den Drehungen der Zylindergruppe um die z' -Achse. Genau die Kombinationen von Tensorkomponenten, welche Invarianten gegenüber den Zylinderdrehungen sind, lassen sich demnach auf diese Weise durch Flächen beschreiben. Diese Zylinderinvarianten sind

¹ W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, 2. Aufl., Leipzig 1928.

² Beispiele für den anderen Fall findet man bei W. VOIGT¹, S. 745 und 755, die den Drillungsmodul s_{3131} der Elastizitätstheorie betreffen.

aber bekannt oder lassen sich nach den bekannten Verfahren berechnen³.

Der Abstand \overline{OP} ist irgendeine Funktion der Größe von Ψ . Sehr häufig wird der einfache Zusammenhang $\overline{OP} = r = |\Psi|$ benutzt⁴, welcher den Vorteil der Anschaulichkeit bietet und das Auftreten von Unstetigkeiten in Richtungen mit $\Psi = 0$ vermeidet. Man bedient sich in diesem Falle oft vorteilhaft der Kugelkoordinaten und erhält die Gleichung der Fläche dann in der Form $r = r(\vartheta, \varphi)$. Doch verwendet man auch Zusammenhänge der Form $\pm r^{-s} = \Psi$, weil in diesem Fall der Grad der Fläche der Ordnung s des Tensors entspricht, falls Ψ eine lineare Funktion der Tensorkomponenten ist. Das Auftreten von Unstetigkeiten in den Richtungen, in denen $\Psi = 0$ ist, muß man dann in Kauf nehmen. Auch werden in dieser Darstellung bei geringer Richtungsabhängigkeit der Eigenschaft die Effekte undeutlich, da die relativen Radienunterschiede bei einer kleinen Änderung von Ψ nur etwa $1/s$ des Wertes betragen, welchen sie bei der Beziehung $\Psi = r$ besitzen würden.

2. Lineare Invarianten

Die einfachsten Zylinderinvarianten bestehen nur aus einer Komponente und haben die Form $\Psi = t'_{3\dots 3}$. Die Zahl der Indizes 3 entspricht der Stufe s . Man kann sie als „Longitudinale Momente“ bezeichnen, ihre Richtungsabhängigkeit ist gegeben durch

$$t'_{3\dots 3} = c_{3i} c_{3k} \dots t_{ik\dots}^5, \quad (1)$$

c_{3i}, c_{3k}, \dots sind die Richtungs cosinus der z' -Achse.

³ FLÜGGES Handbuch der Physik; Bd. VII/1 (Kristallphysik 1) (1955), S. 52f.

⁴ Es besteht hier die Wahl zwischen der Beziehung $r = |\Psi|$ (mit einer Bezeichnung der Flächenteile, für die $\Psi > 0$ bzw. $\Psi < 0$ ist) und der Beziehung $r = \Psi$ ($r < 0$ auf der Verlängerung des Strahls über den Ursprung hinaus abgetragen, wobei dann die „Einfachheit“ im oben definierten Sinne verletzt sein kann). Beides ist möglich und gebräuchlich, aus methodischen Gründen wird hier $r = |\Psi|$ vorgezogen.

⁵ Wir verwenden im folgenden die EINSTEINSche Summationsvorschrift. Diese besagt, daß über einen Buchstabenindex automatisch von 1 bis 3 zu summieren ist, wenn er in einem Term zweimal auftritt. So ist t_{ii} etwa eine abgekürzte Schreibweise für $t_{11} + t_{22} + t_{33}$, ebenso bedeutet $c_{3i}t_i = c_{31}t_1 + c_{32}t_2 + c_{33}t_3$. Dagegen ist in den Gleichungen $t_{ik} = t_{ki}$ oder $a_{ik} = t_{ik} - t_{ki}$ nicht zu summieren, da hier die gleichen Indizes verschiedenen Termen angehören. Die Buchstabenindizes besagen in diesem Fall, daß die Gleichungen für beliebige i und $k = 1, 2, 3$ gültig sind.

Diese longitudinalen Momente beschreiben einen Tensor genau dann vollständig, wenn er totalsymmetrisch ist, d. h. wenn er die Vertauschung je zweier beliebiger Indizes zuläßt⁶. Solche totalsymmetrischen Tensoren sind beispielsweise die symmetrischen Tensoren zweiter Stufe (Leitvermögen, Dielektrizitätskonstanten, optisches Drehvermögen) sowie der Elastizitätstensor bei Gültigkeit der CAUCHY-Relationen. In allen anderen Fällen gibt die Fläche des longitudinalen Moments nur einen Teil der betreffenden Konstanten wieder, wie etwa bei dem Dehnungsmodul der Elastizitätstheorie und beim longitudinalen piezoelektrischen Moment.

Besonders bei den symmetrischen Tensoren zweiter Stufe wendet man gerne die Beziehung $t'_{33} = \pm 1/r^2$ an, weil man dann Flächen zweiten Grades erhält. Diese sind meist geschlossen, doch zeigt das Beispiel des optischen Drehvermögens⁷, daß auch nichtgeschlossene Flächen (Hyperboloide, hyperbolische Zylinder, Ebenenpaare, elliptische und Kreiszylinder) auftreten können.

Andere Zylinderinvarianten sind Linearkombinationen von Tensor-komponenten. Hierher gehören etwa der Torsionsmodul $\Psi = \frac{1}{2} (t'_{2323} + t'_{3131})$, der „Quermodul“ $\Psi = t'_{1133} + t'_{2233}$ und die Längenänderung eines Körpers bei hydrostatischem Druck $\Psi = t'_{3311} + t'_{3322} + t'_{3333} = t'_{33ii}$. Um einen Überblick über die möglichen Invarianten zu bekommen, sind in Tab. 1 die in Frage kommenden Größen für einen unsymmetrischen Tensor 4. Stufe zusammengestellt. Man erhält sie, indem man sich die Frage vorlegt, welche Linearkombinationen von Tensorkomponenten bei der Anwendung der Drehungen einer Zylinderachse in der z' -Richtung in sich übergehen. Natürlich sind alle aus diesen Invarianten I_v aufgebauten Ausdrücke $\Phi = \Phi(I_v)$ wieder Zylinderinvarianten. Die Anzahl der unabhängigen Komponenten eines Tensors 4. Stufe in einem zylindersymmetrischen Medium beträgt 19, wenn der Tensor keine Eigensymmetrien besitzt; Eigensymmetrien können diese Anzahl beträchtlich reduzieren.

Einen anderen Zugang zu den Zylinderinvarianten findet man, wenn man auf den symmetrischen Tensor t'_{3333} auf alle möglichen Weisen die Operationen der Verjüngung (Summation über zwei Indizes) und der Vektorproduktbildung anwendet⁸. Die so erhaltenen

⁶ W. KLEBER und H. WONDRA TSCH EK, Zur Bedeutung symmetrischer Tensoren in der Kristallphysik. Neues Jb. Mineralog. Mh. (1957) 23–24.

⁷ H. LANGE, Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Kristallsymmetrie. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilkunde. **23** (1947) 20–31.

⁸ Als Vektorproduktbildung beim Tensor höherer Stufe bezeichnet man den

Ausdrücke sind trivialerweise zylinderinvariant, und da wir einen vollständigen Satz von Zylinderinvarianten schon in Tab. 1 aufgestellt haben, müssen die neuen Invarianten also durch diejenigen der Tab. 1 darstellbar sein. Dies wird in Tab. 2 gezeigt.

Tabelle 1. Zylinderinvarianten eines unsymmetrischen Tensors 4. Stufe

z' -Achse ist die Zylinderachse. Die Invarianten wurden gewonnen aus den Symmetrieforderungen der Zylinderachse für die Tensorkomponenten.

- 1) $t'_{3333} = c_{3i} c_{3k} c_{3l} c_{3m} t_{iklm}$; 15 unabhängige Kombinationen der t_{iklm} , Darstellung durch eine Fläche 4. Grades.
- 2) $t'_{133} + t'_{2233} = T'_{..33} - t'_{3333}$; $T'_{..33}$ ist ein symmetrischer Tensor 2. Stufe der Form t'_{i33} mit 6 unabhängigen Kombinationen von t_{iklm} = Komponenten. Es gibt $\binom{4}{2} = 6$ verschiedene $T'_{..33}$, entsprechend der Zahl der Permutationen von $..33$, nämlich $T'_{..33}$, $T'_{.3.3}$, $T'_{33.}$, $T'_{3..3}$, $T'_{3.3.}$, und $T'_{33..}$.
- 3) $t'_{1233} - t'_{2133} = c_{1i} c_{2k} c_{3l} c_{3m} (t_{iklm} - t_{kilm}) = \sum_j c_{3j} c_{3l} c_{3m} (t_{iklm} - t_{kilm})$ mit $i \neq k \neq j$; dies entspricht im Transformationsverhalten dem Ausdruck t'_{333} eines Tensors 3. Stufe und hat daher 10 unabhängige Kombinationen von Tensorkomponenten. Die Bildung geschieht analog der des Vektorprodukts. Wieder gibt es, entsprechend den Permutationen von $..33$, 6 verschiedene Möglichkeiten.
- 4a) $t'_{1122} + t'_{2211} + t'_{1111} + t'_{2222} = (c_{1i} c_{1k} + c_{2i} c_{2k}) (c_{1l} c_{1m} + c_{2l} c_{2m}) t_{iklm} = (\delta_{ik} - c_{3i} c_{3k}) (\delta_{lm} - c_{3l} c_{3m}) t_{iklm} = t_{iill} - c_{3l} c_{3m} t_{iilm} - c_{3i} c_{3k} t_{ikll} + t'_{3333} = t_{iill} - T'_{..33} - T'_{33..} + t'_{3333}$; t_{iill} ist ein Skalar. Analog erhält man
 - b) $t'_{1212} + t'_{2121} + t'_{1111} + t'_{2222} = t_{iili} - T'_{.3.3} - T'_{3.3.} + t'_{3333}$ und
 - c) $t'_{1231} + t'_{2112} + t'_{1111} + t'_{2222} = t_{iili} - T'_{3..3} - T'_{33.} + t'_{3333}$.
- 5a) $t'_{1112} - t'_{2221} + t'_{1222} - t'_{2111} = (c_{1i} c_{2m} - c_{2i} c_{1m}) (c_{2k} c_{2l} + c_{1k} c_{1l}) t_{iklm} = \sum_j c_{3j} (\delta_{kl} - c_{3k} c_{3l}) (t_{iklm} - t_{mkl i}) = \sum_j c_{3j} (t_{ikkm} - t_{mkk i}) - \sum_j c_{3j} c_{3k} c_{3l} (t_{iklm} - t_{mkl i})$, wobei $j \neq i \neq m$. Es liegt ein Vektor und ein symmetrischer Tensor 3. Stufe vor, der 3) $t'_{1332} - t'_{2331}$ entspricht. Auf die gleiche Weise bildet man
 - b) $t'_{1222} - t'_{2111} + t'_{1121} - t'_{2212}$ und
 - c) $t'_{1222} - t'_{2111} + t'_{1211} - t'_{2122}$.

Bei einer Betrachtung der Zylinderinvarianten von Tensoren verschiedener Stufe bemerkt man, daß die Summe aller von 3 verschiedenen Indizes stets gerade ist. Daß dies allgemein gilt, folgt aus der allgemeinen Ableitung oder man entnimmt es dem Vorgang, der zu Tab. 2 führt: $t'_{33...3}$ hat als Summe der von 3 verschiedenen Indizes

Ersatz zweier beliebiger Indizes $..3..3..$ durch $...1..2.. - ..2..1..$. Z. B. geht $t'_{132} - t'_{231}$ aus t'_{333} durch Vektorproduktbildung zwischen dem ersten und dritten Index hervor.

eine gerade Zahl, nämlich Null, und die Operationen der Verjüngung und Vektorproduktbildung betreffen stets eine gerade Anzahl von Indizes. Wesentlich neue Invarianten wird man daher beim Fortschreiten zu höheren Tensorstufen immer nur beim Übergang von ungerader zu gerader Stufe erwarten können, niemals dagegen beim Übergang gerade — ungerade. In beiden Fällen wächst der *Grad der Fläche* bei geeigneter Darstellung um eins, die *Zahl der Flächen* erhöht sich entsprechend der Erhöhung der Anzahl der verschiedenen Permutationen der Tensorkomponenten.

Tabelle 2. *Einige Zylinderinvarianten eines unsymmetrischen Tensors 4. Stufe, welche man aus t'_{3333} durch Verjüngung und Vektorproduktbildung erhält*

Zusammenhang mit den Invarianten der Tab. 1, auf die sich die Ziffern 1) bis 5c) beziehen.

- I. $t'_{3333} - 1$).
- II. $t'_{ii33} = 2) + 1$). Sechs mögliche Fälle entsprechend der Anzahl der Permutationen von $ii33$.
- III. $t'_{iikk} = 4a) + 2) + 2) - 1$). Drei mögliche Fälle: t'_{iikk} , t'_{ikik} und $t'_{ikk i}$, letztere werden analog mit 4b) und 4c) gebildet. Diese sind übrigens nicht nur Zylinderinvarianten, sondern sogar isotrop.
- IV. $t'_{1233} - t'_{2133} = 3$). Sechs Möglichkeiten.
- V. $t'_{1244} - t'_{2144} = 5c) + 3$); $t'_{1124} - t'_{2114} = 5b) + 3$); $t'_{1142} - t'_{2114} = 5a) + 3$); $t'_{1112} - t'_{1121} = 5a) - 5b) + 3$); $t'_{1112} - t'_{1121} = 5a) - 5c) + 3$); $t'_{1124} - t'_{1141} = 5b) - 5c) + 3$), wobei 3) die jeweils passende Permutation von 3) der Tab. 1 bedeutet.
- VI. Doppelte Vektorproduktbildung: $t'_{1212} - t'_{1122} - t'_{2211} + t'_{2121} = 4b) - 4a$); $t'_{1122} - t'_{2112} - t'_{1221} + t'_{2111} = 4a) - 4c$); $t'_{1221} - t'_{2121} - t'_{1212} + t'_{2112} = 4c) - 4b$). Im ersten Fall sind 1. und 4. sowie 2. und 3. Index gekoppelt, im zweiten Fall 1. und 3. sowie 2. und 4., und im dritten Fall 1. und 2. sowie 3. und 4. Index.

Die Tabelle ist nicht vollständig, insgesamt gibt es 12 Möglichkeiten, durch Verjüngung und Vektorproduktbildung Zylinderinvarianten zu erzeugen. Zwei davon führen zum selben Ausdruck. Natürlich lassen sich auch die anderen, hier nicht aufgeführten Größen durch die der Tab. 1 ausdrücken.

Am Beispiel des Elastizitätstensors möge die Anwendung dieser Überlegungen gezeigt werden. Der Elastizitätstensor ist ein Tensor 4. Stufe mit den Eigensymmetrien $t_{iklm} = t_{kilm} = t_{lmik}$; er besitzt infolgedessen 21 unabhängige Konstanten im triklinen Medium. Diese Zahl reduziert sich in nichttriklinen Kristallen entsprechend der Kristallsymmetrie. Die Flächen zu seiner Darstellung beziehen sich auf folgende Größen:

1) t'_{3333} Biegungsmodul (Bitensor bei VOIGT¹); 15 unabhängige Konstanten.

2a) $t'_{1133} + t'_{2233} = T'_{..33} - t'_{3333}$ Quermodul, 15 unabhängige Konstanten.

2b) $t'_{2323} + t'_{3131} = T'_{.3.3} - t'_{3333}$ Torsionsmodul, 15 unabhängige Konstanten.

2c) $t'_{1133} + t'_{2233} + t'_{3333} = T'_{..33}$ Volumenänderung bei einseitigem Normaldruck bzw., wegen der Eigensymmetrie, Längenänderung bei hydrostatischem Druck; 6 unabhängige Konstanten.

4a) t_{iill} Volumänderung bei hydrostatischem Druck, eine unabhängige Konstante.

4b) t_{iill} , eine unabhängige Konstante.

4c) $T'_{33} = c_{3j}c_{3n}T'_{jn}$ (Tensorfläche bei VOIGT¹, S. 578). Hierbei bedeuten die $T'_{jn} = t_{iklm} - t_{ikm} - t_{mkl} + t_{mki}$ mit $i \neq m \neq j; l \neq k \neq n$ entsprechend Fall VI der Tab. 2. Wegen der Eigensymmetrien gilt beim Elastizitätstensor $T'_{jn} = 2t_{iklm} - 2t_{ikm}$, z. B. $T'_{11} = 2t_{2233} - 2t_{2323}$ oder $T'_{23} = 2t_{3121} - 2t_{3211}$; 6 unabhängige Konstanten.

Man entnimmt diesem Schema sofort, daß die Beschreibung durch Biegemodul und Quermodul genau gleichwertig ist derjenigen durch Biegemodul und Volumänderung bei einseitigem Normaldruck. Auch gilt die weitverbreitete Meinung, der Elastizitätstensor sei durch Biegemodul und Torsionsmodul überbestimmt, nur bedingt, da man durch Addition beider die tatsächlich neuen Größen des Torsionsmoduls sofort erhält und die überflüssigen eliminiert.

3. Invarianten höheren Grades

Mit den bisher aufgeführten Größen sind noch nicht alle Zylinderinvarianten eines Tensors erfaßt. Dies zeigen einige Beispiele. So entsteht etwa neben dem longitudinalen piezoelektrischen Moment t'_{333} ein transversales mit den Komponenten t'_{331} und t'_{332} , das man mit den bisher abgeleiteten Ausdrücken nicht erfaßt und dessen absoluten Betrag man ohne weiteres als Fläche darstellen kann. Es handelt sich um die Komponente M_t des elektrischen Moments senkrecht zur Druckrichtung bei einseitigem Druck, für die $M_t^2 = M_1'^2 + M_2'^2$ mit $M_1'^2 = t_{331}'^2 P_{33}'^2$ und $M_2'^2 = t_{332}'^2 P_{33}'^2$ gilt; $t_{ikl} = t_{kil}$ ist der Tensor der Piezoelektrizität, $-P_{33}'$ die Größe des einseitigen Druckes in der z' -Richtung. Die Darstellbarkeit ergibt sich aus

$$\begin{aligned} t_{331}'^2 + t_{332}'^2 &= (c_{3i}c_{3k}c_{1l}c_{3m}c_{3j}c_{1n} + c_{3i}c_{3k}c_{2l}c_{3m}c_{3j}c_{2n}) t_{ikl} t_{mjn} \\ &= c_{3i}c_{3k}c_{3m}c_{3j} (\delta_{ln} - c_{3l}c_{3n}) t_{ikl} t_{mjn}. \end{aligned}$$

δ_{ln} bedeutet 1, wenn $l = n$; 0, wenn $l \neq n$. Die x' - und y' -Achse erscheinen in den Richtungscosinus nicht mehr. Auch das Gesamtmoment

$$M' = [(M'_1)^2 + (M'_2)^2 + (M'_3)^2]^{1/2}$$

liefert Flächendarstellungen, von denen eine, siehe W. VOIGT¹, S. 853, in ihren geometrischen Verhältnissen genau untersucht ist. Eine Darstellung der Stromkomponente senkrecht zum Gradienten der zugehörigen Potentialfunktion bei irgendwelchen Strömungsvorgängen (z. B. Wärme- oder Elektrizitätsleitung) in Abhängigkeit von der Gradientenrichtung würde ebenfalls auf Zylinderinvarianten höheren Grades führen.

Daß auch in der Geometrie die Invarianten höheren Grades eine Rolle spielen, zeigt schon das bekannte Beispiel der Flächen zweiten Grades. Die Koeffizienten des charakteristischen Polynoms dieser Flächen sind die Wurzeln der Gleichung

$$\det (a_{ik} - \alpha \delta_{ik}) = 0 = -\alpha^3 + A_1 \alpha^2 - A_2 \alpha + A_3,$$

\det = Determinante; $A_1 = \text{Spur } (a_{ik})$, $A_2 = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{23} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{33} & a_{13} \\ a_{13} & a_{11} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{vmatrix}$, $A_3 = \det (a_{ik})$. In unserer Schreibweise würden sie mit $A_1 = a_{ii}$; $A_2 = A_{jj}$ mit $A_{jn} = a_{il} a_{km} - a_{kl} a_{im}$, $k = i + 1 = j + 2$, $m = l + 1 = n + 2$; wobei 1 statt 4 und 2 statt 5 zu setzen ist.; $A_3 = \frac{1}{6} (a_{ii} a_{kk} a_{ll} + 2 a_{nj} a_{ja} a_{an} - 3 a_{jp} a_{rs} a_{sr})$ zu bezeichnen sein. Die A_1 , A_2 und A_3 sind hier Kugelinvarianten 1., 2. bzw. 3. Grades, d. h. invariant gegenüber beliebigen Drehungen.

Kennzeichnend für diese neuen Invarianten ist, daß in ihnen die Tensorkomponenten nicht mehr linear, sondern in einer höheren Potenz auftreten. Man nennt sie daher Invarianten höheren Grades, und die Invarianten des Abschnitts 2 demgemäß Invarianten ersten Grades. Es erhebt sich die Frage, wie man die Invarianten höheren Grades gewinnt.

Ψ ist jetzt eine Summe von Potenzprodukten von Tensorkomponenten, wobei die einzelnen Potenzprodukte auch noch verschiedenen Grad zeigen können. Doch können wir die Potenzprodukte desselben Grades zusammenfassen zu einem Ausdruck Ψ_i , wobei dann Ψ später wieder aus den Ψ_i nach $\Psi = \sum_i \Psi_i$ zusammengesetzt werden kann.

Hat Ψ_i den Grad n , und die einzelne Tensorkomponente $t_{ik\dots}$ die Stufe s , so kann man Ψ_i als einen speziellen Fall eines Tensors $(s \cdot n)$ -ter Stufe auffassen, der gewisse Symmetrien aufweist, die sich aus der Eigensymmetrie der $t_{ik\dots}$ und der Vertauschbarkeit der Faktoren ergeben. Genau solche Ausdrücke Ψ_i sind also Zylinderinvarianten, die

die Bedingungen des betreffenden Tensors ($s \cdot n$)-ter Stufe für die Zylinderinvarianz erfüllen. Damit ist das Problem auf das Aufsuchen der linearen Zylinderinvarianten eines Tensors höherer Stufe zurückgeführt.

Nicht alle der so zu erhaltenden Invarianten werden etwas Neues bieten. Beispielsweise ist mit t'_{333} sicher auch $(t'_{333})^2$ eine Zylinderinvariante, ohne daß damit etwas Weitergehendes ausgesagt wäre. Andererseits zeigen die oben angeführten Beispiele, daß es mitunter zweckmäßig, ja im Fall der Kugelinvarianten sogar notwendig ist, sich der Ausdrücke höheren Grades zu bedienen. Doch hat es wenig Wert, diese Ausdrücke hier zu tabellieren. Man kann sie sich nach den angegebenen Verfahren jederzeit berechnen. Zur Veranschaulichung sollen lediglich die Zylinderinvarianten zweiten Grades eines symmetrischen Tensors zweiter Stufe aufgestellt werden (Tab. 3).

Tabelle 3

Zylinderinvarianten eines symmetrischen Tensors 2. Stufe vom 1. und 2. Grad

1. Grad (linear): $t'_{33} = \alpha$

$$t'_{11} + t'_{22} = \beta$$

2. Grad (quadratisch): gewonnen aus Tab. 1 durch Spezialisierung.

1) $t'_{33} t'_{33} = \alpha^2$ nichts Neues

2a) $(t'_{11} + t'_{22}) t'_{33} = \alpha \cdot \beta$ nichts Neues

2b) $(t'_{13})^2 + (t'_{23})^2$

4a) $t'_{11} t'_{22} + t'_{22} t'_{11} + t'_{11} t'_{11} + t'_{22} t'_{22} = (t'_{11} + t'_{22})^2 = \beta^2$ nichts Neues

4b) = 4c) $(t'_{11})^2 + (t'_{22})^2 + 2(t'_{12})^2$ oder

4d) = 4a) - 4b) $t'_{11} t'_{22} - (t'_{12})^2$.

Die übrigen aus Tab. 1 abgelesenen Invarianten verschwinden wegen $t'_{12} - t'_{21} = 0$, bzw. sind gleich einer der angeführten.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

The Crystallography of Silver Sulfide, Ag_2S

By ALFRED J. FRUEH, JR.

With 5 figures

(Received October 25, 1957)

Auszug

An einem Kristall von Akanthit ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) von Freiberg i. Sa. wurde die Raumgruppe $P2_1/n$ bestimmt; die Gitterkonstanten sind $a = 4,23 \text{ \AA}$, $b = 6,91 \text{ \AA}$, $c = 7,87 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 35'$. Die Elementarzelle enthält 4 Ag_2S . Alle Atome nehmen allgemeine Punktlagen ein mit Ag(I) in $x = 0,758$, $y = 0,015$, $z = 0,305$; Ag(II) in $x = 0,285$, $y = 0,320$, $z = 0,435$ und S in $x = 0,359$, $y = 0,239$, $z = 0,134$.

Akanthit hat wie auch der Argentit ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$) ein raumzentriertes Gitter; die Atomanordnung ist jedoch bei beiden ganz verschieden. Das durch Abkühlen aus $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ entstehende $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ setzt sich aus kleinen Bereichen zusammen, in denen eine der Richtungen $[10\bar{3}]^*$, $[121]^*$ und $[\bar{1}21]^*$ eines Bereichs parallel einer der beiden anderen Richtungen benachbarter Bereiche verläuft.

Abstract

The space group of a single crystal of naturally occurring acanthite ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) from Freiberg, Saxony, was found to be monoclinic $P2_1/n$; the cell constants were determined as $a = 4.23 \text{ \AA}$, $b = 6.91 \text{ \AA}$, $c = 7.87 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 35'$. There are 4 (Ag_2S) per unit cell and all atoms lie on the following fourfold general positions. Ag(I): $x = 0.758$, $y = 0.015$, $z = 0.305$; Ag(II): $x = 0.285$, $y = 0.320$, $z = 0.435$; and S at $x = 0.359$, $y = 0.239$, $z = 0.134$.

Acanthite has, in common with argentite ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$), a body-centered cubic arrangement of the sulfur atoms, although the arrangement of the silver atoms in the two polymorphs is quite different. When crystals are cooled from α to β , the crystals of β contain many small domains related to each other in orientation by having the directions $[10\bar{3}]^*$, $[121]^*$ and $[\bar{1}21]^*$ in one domain parallel to other combinations of these directions in the other domains.

Introduction

At room temperature silver sulfide forms monoclinic crystals known to mineralogists as acanthite. The crystallography of this phase has

been much discussed in the literature, the most recent and comprehensive study being that of RAMSDELL¹. However, no complete structure determination has been attempted.

Above 173°C the stable phase of silver sulfide (α -Ag₂S) is body-centered cubic. The mineralogists have labeled as argentite those crystals having cubic morphology, although the cubic structure is never retained at room temperature, and these specimens are actually acanthite pseudomorphic after argentite. The structure of the α phase was determined by RAHLFS² from four lines on a powder photograph taken at 250°C. It was described as a structure in which the sulfur atoms occupy the corners and center ($0\ 0\ 0$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$) of a 4.88 Å cubic cell, and in which the silver atoms are statistically distributed in the following 42 positions:

$$\begin{array}{l}
 (0\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) + \\
 6\ (b) \quad \frac{1}{2}\ 0\ 0 \quad 0\ \frac{1}{2}\ 0 \quad 0\ 0\ \frac{1}{2} \\
 12\ (d) \quad \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ 0 \quad 0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2} \\
 \quad \quad \frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4} \quad \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ 0 \quad 0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2} \\
 24\ (h) \quad u\ u\ 0 \quad u\ \bar{u}\ 0 \quad \bar{u}\ u\ 0 \quad \bar{u}\ \bar{u}\ 0 \\
 \quad \quad u\ 0\ u \quad \bar{u}\ 0\ u \quad u\ 0\ \bar{u} \quad \bar{u}\ 0\ \bar{u} \\
 \quad \quad 0\ u\ u \quad 0\ u\ \bar{u} \quad 0\ \bar{u}\ u \quad 0\ \bar{u}\ \bar{u}
 \end{array}$$

where $u = 5/8$.

The structure of acanthite

RAMSDELL determined the cell constants as follows¹:

$$a = 9.47\ \text{\AA}, \quad b = 6.92\ \text{\AA}, \quad c = 8.28\ \text{\AA}, \quad \beta = 124^\circ.$$

The space group symmetry was determined as $B2_1/c$ (C_{2h}^5). With the density of 7.22 the cell contains 8 Ag₂S. Although this orientation of the cell may have certain advantages, especially in describing the twinning, the adoption of a primitive cell related to RAMSDELL's cell by $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}/0\ 1\ 0/\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ is to be preferred. The cell constants for this new orientation were redetermined from a sample of acanthite from Freiberg, Saxony (Harvard University Museum No. 81814) by the BUERGER precession technique using $\text{MoK}\alpha = 0.710\ \text{\AA}$ as follows:

$$a = 4.23\ \text{\AA}, \quad b = 6.91, \quad c = 7.87, \quad \beta = 99^\circ 35'.$$

¹ L. S. RAMSDELL, The crystallography of acanthite, Ag₂S. Amer. Mineralogist **28** (1943) 401–425.

² P. RAHLFS, Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers. Z. physik. Chem. B **31** (1936) 157–194.

The space group in the new orientation is $P2_1/n$, and with a cell volume of 226.8 \AA^3 the cell contains 4 Ag_2S .

To obtain a single crystal for the purposes of determining intensities, it was necessary to fracture a small twinned Freiberg crystal at liquid-nitrogen temperature. The best tiny fragment chosen had but a trace of an unoriented crystal on it and was highly irregular in shape. This gave rise to strong anisotropic absorption for which no correction could be easily made. Intensity data for the a axis, zero, first, second and third levels were gathered by an equi-inclination GEIGER-counter spectrometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The data were corrected for LORENTZ and polarization factors by the accepted method³.

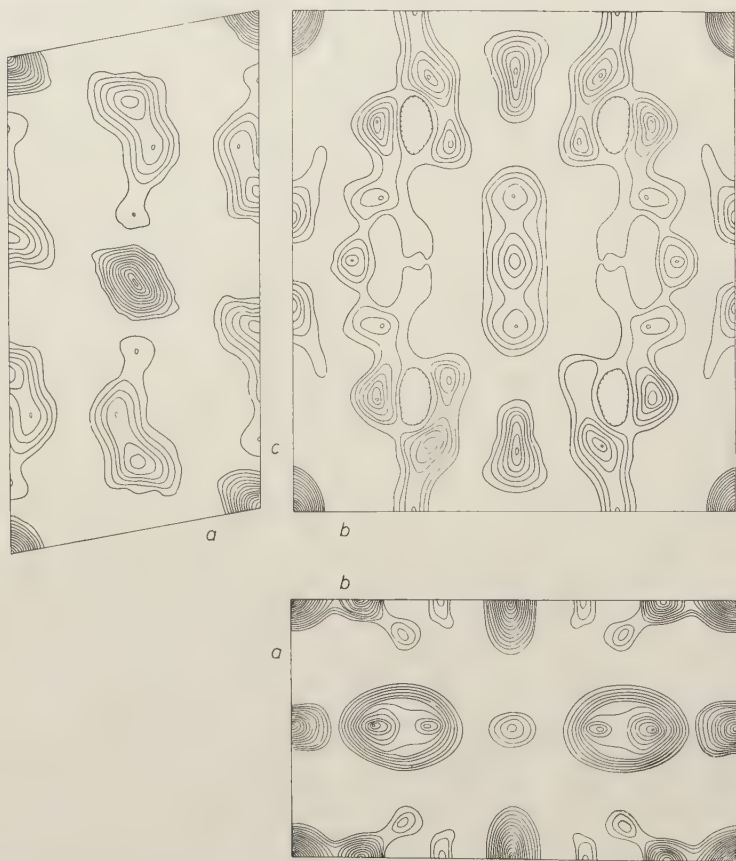


Fig. 1. PATTERSON projections of acanthite on (010), (100) and (001)

³ M. J. BUEGER and G. KLEIN, Correction of X-ray diffraction intensities for LORENTZ and polarization factors. *J. Appl. Physics* **16** (1945) 406-418.

The silver atoms were located from PATTERSON projections on the three cell faces (Fig. 1) with the aid of a $0.483, 0.133 M(xz)$ BUERGER minimum map⁴ (Fig. 2) and HARKER-PATTERSON sections $P(xy0)$ and $P(xy\frac{1}{2})$.

From the parameters of the silver atoms the signs of over 80% of the reflections could be determined. Using only these reflections, electron-density projections were plotted on the (001), (010), and (100) faces. From these projections the silver positions could be confirmed but the sulfur positions could not be distinguished from the false detail about the silver peaks.

To distinguish between the sulfur peaks and the false detail a second set of electron-density projections was constructed on the same planes using the same terms as used for the above projections except that the F values were calculated from THOMAS-FERMI scattering factors of the silver positions alone. The sulfur peaks could be identified as those peaks present on the original projections but not present on the second set.

All positions were further refined by successive electron-density maps using all observed terms, and finally by least-squares refinement using the I.B.M. 704 computer as set up by the Service Bureau Corporation of New York. The final electron-density projections on the three cell faces are shown in Fig. 3. All atoms are located on the fourfold general positions x, y, z ; $-x, -y, -z$; $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$; and $\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$. The final parameters are listed in Table 1. In Table 2 the intensities for all spots of non-zero intensity, as calculated from these parameters, are

Table 1. *Parameters of acanthite*

	x	y	z
Ag_I	0.758	0.015	0.305
Ag_II	0.285	0.320	0.435
S	0.359	0.239	0.134



Fig. 2. $0.483, 0.113 M(xz)$ BUERGER minimum map of acanthite

⁴ M. J. BUERGER, A new approach to crystal-structure analysis. *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 531–544.

compared with those observed. The standard discrepancy factor R is 0.27, and the final isotropic temperature factors are $B_{\text{AgI}} = 1.01$; $B_{\text{AgII}} = 1.16$; $B_{\text{S}} = 0.93$.

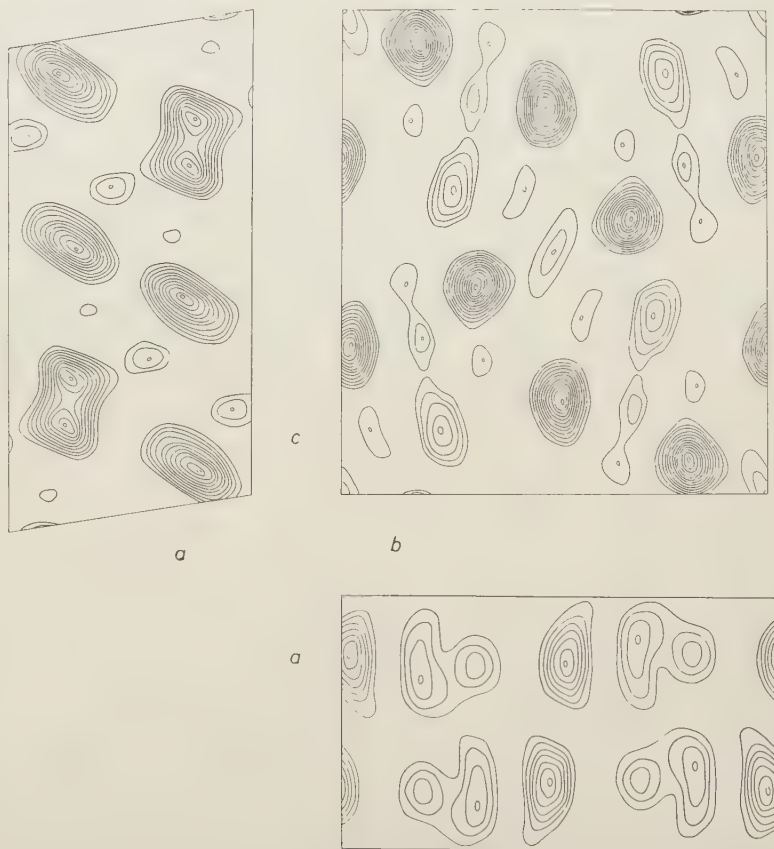


Fig. 3. Electron-density projections of acanthite on (010), (100) and (001)

The structure

The structure of acanthite is illustrated in Fig. 4a and 4b. The sulfur atoms are arranged in a slightly distorted body-centered cubic array with one of the twofold axes of the cube parallel to $[010]$, the 2_1 axis of the monoclinic space group. The faces of the cube lie in the $(10\bar{3})$, (121) , and $(\bar{1}21)$ planes. The average length of the cell edge of this sulfur cube is 4.86 Å. There is an almost planar distribution of the sulfur atoms perpendicular to the b axis. One of the Ag atoms lies either a little above or a little below the plane, and is triangularly coordinated to

three sulfurs at 2.50 Å, 2.61 Å and 2.69 Å respectively. The other Ag atom lies half way between the planes, and links them together by having one close sulfur in the plane above and one in the plane below at 2.49 Å and 2.52 Å. Table 3 presents a list of the interatomic distances.

Table 2. *Calculated and observed intensities for non-zero reflections*

Index	sin θ	F_{calc}	$ F _{\text{obs}}$	Index	sin θ	F_{calc}	$ F _{\text{obs}}$	Index	sin θ	F_{calc}	$ F _{\text{obs}}$	Index	sin θ	F_{calc}	$ F _{\text{obs}}$
040	.446	+119	194	111	.224	+ 62	73	156	.815	+ 84	53	215	.579	+167	37
050	.670	+121	172	121	.296	-195	174	117	.758	- 64	79	225	.611	+ 54	40
080	.893	+ 5	57	141	.486	-106	172	127	.782	+ 73	68	245	.722	- 50	46
011	.149	+ 12	33	151	.590	- 83	121	137	.821	+ 40	29	255	.796	+134	90
051	.334	-168	158	161	.696	- 28	66	147	.872	+ 41	18	266	.753	- 24	15
041	.457	- 79	108	171	.803	+ 60	86	107	.690	- 96	53	208	.648	+ 96	95
051	.567	+ 48	53	112	.314	-114	132	117	.699	- 98	84	228	.685	-137	106
061	.677	- 36	79	122	.368	+ 60	73	137	.767	+ 52	33	237	.805	-154	95
071	.787	- 29	46	132	.445	- 7	20	147	.822	- 76	51	208	.820	+151	92
002	.199	- 21	26	142	.533	-106	79	128	.875	- 52	37				
012	.228	+ 65	77	152	.629	- 93	90	128	.818	- 79	66	310	.566	- 29	37
022	.299	-166	128	162	.730	+ 4	22					320	.598	- 59	46
032	.389	+ 36	55	172	.833	- 26	35	200	.570	-215	224	340	.711	+ 26	33
042	.488	- 98	119	112	.272	+156	143	210	.386	+ 73	88	360	.868	- 50	33
052	.592	- 39	51	122	.333	+ 51	35	220	.432	- 37	33	301	.580	- 75	79
062	.696	- 3	31	132	.416	- 39	44	240	.579	- 69	92	311	.590	- 76	88
072	.808	+ 96	134	142	.510	- 84	112	250	.668	+ 5	53	321	.621	- 53	40
013	.318	+140	125	152	.610	+123	187	260	.764	-105	139	331	.669	+ 41	44
023	.373	+106	95	162	.713	- 22	64	211	.414	+ 2	15	341	.731	- 45	48
033	.448	+ 66	68	103	.376	-143	191	221	.457	+ 21	20	351	.804	+ 27	37
043	.537	- 70	70	113	.492	+ 92	139	231	.520	+115	66	361	.885	- 49	48
053	.633	+ 85	97	123	.437	+ 5	29	261	.778	+ 39	44	311	.558	- 25	22
063	.733	+ 51	95	153	.672	+ 30	53	211	.383	- 6	9	321	.591	+ 99	97
073	.836	+ 52	84	163	.767	- 77	103	221	.429	+ 45	62	341	.706	+ 94	130
004	.398	- 21	42	173	.866	+ 48	44	231	.496	+ 93	112	312	.630	+ 51	64
014	.413	+109	117	103	.324	+290	224	241	.577	-102	136	322	.658	- 39	35
024	.456	+ 60	70	113	.343	+ 41	48	271	.861	+ 21	44	332	.704	+ 35	20
034	.520	- 63	57	123	.393	- 51	81	202	.448	+ 9	11	342	.763	+ 67	24
054	.685	- 82	81	133	.465	+ 17	24	212	.462	- 33	53	312	.570	- 82	84
064	.773	+ 26	46	143	.551	+ 64	84	222	.500	+ 83	64	322	.600	+ 12	22
015	.510	-132	108	153	.644	+ 37	57	232	.559	- 11	22	332	.650	+ 34	35
025	.545	+ 78	77	163	.743	+ 85	90	242	.632	+ 82	66	352	.788	- 80	90
035	.600	- 46	26	173	.844	+ 40	57	272	.899	- 43	44	362	.870	+ 32	57
045	.668	- 75	46	114	.479	+ 60	70	202	.390	+ 33	33	303	.585	-162	161
055	.747	-101	81	134	.573	+158	134	212	.405	+102	121	313	.595	+ 44	68
065	.834	+ 41	68	144	.645	- 11	29	222	.449	+149	136	323	.626	+ 9	18
006	.537	- 18	35	154	.726	+ 14	29	242	.592	+ 53	57	333	.673	- 47	48
016	.607	+ 88	92	114	.426	- 79	59	252	.680	- 32	53	343	.735	- 41	37
026	.637	+ 79	64	124	.467	- 19	26	262	.774	+ 51	75	363	.888	- 75	59
046	.743	+ 55	37	134	.529	-223	205	272	.872	+ 86	64	314	.743	- 34	13
057	.773	+114	88	144	.605	+ 31	22	213	.524	- 94	114	314	.637	+ 60	20
008	.796	-123	75	174	.881	- 59	48	243	.679	+ 38	33	324	.665	+ 42	46
				105	.559	- 73	97	253	.757	- 78	57	334	.710	+145	114
110	.211	+ 19	20	115	.570	- 32	35	213	.449	- 99	86	344	.769	- 63	77
120	.289	+125	106	165	.871	- 72	77	223	.489	+101	97	305	.804	+ 54	35
130	.382	- 15	22	105	.501	+100	99	233	.549	- 93	84	305	.681	- 67	62
140	.482	- 54	59	115	.513	- 53	51	243	.623	- 64	57	315	.690	+ 74	68
160	.633	+ 72	99	125	.548	- 32	42	253	.707	- 58	77	325	.717	+ 46	55
180	.910	+ 69	64	135	.602	- 43	51	273	.893	- 38	22	316	.753	- 93	51
101	.224	+ 62	95	155	.749	+ 15	42	204	.587	- 32	33	326	.777	+ 61	62
111	.250	+114	108	165	.835	+ 63	70	214	.597	- 71	40	336	.816	- 77	35
121	.316	+167	123	116	.663	- 87	73	224	.627	- 10	13	346	.868	- 81	59
131	.402	- 39	51	146	.791	+ 54	46	234	.675	+ 51	35	307	.815	+118	75
141	.499	+ 62	92	156	.859	- 76	29	204	.496	+ 43	55	317	.823	+ 50	35
151	.600	- 67	121	116	.605	+123	75	214	.509	+ 55	57	337	.881	- 18	59
161	.705	+ 68	136	126	.635	- 64	64	224	.544	- 84	75	318	.899	+ 74	48
181	.919	+ 34	37	146	.743	+ 89	88	254	.746	-103	110				

Polymorphism and twinning

When Ag₂S crystallizes above 173° argentite crystals with cubic symmetry and morphology are formed. Upon cooling, a single crystal of argentite rapidly inverts to a polycrystalline body of acanthite

at the same setting of the same crystal at room temperature. Fig. 5c is a zero-level, $[10\bar{3}]^*$ direction, precession picture of a single crystal of acanthite. It can be seen that if Fig. 5c were rotated 90° about the precession axis, $[10\bar{3}]^*$, and superimposed upon itself it would produce Fig. 5b. The pictures taken by precessing about the other morphological cube axes are identical to that of Fig. 5b.

Attempts to find a statistical arrangement of the silver atoms for the high-temperature form based upon the silver positions in the low form did not yield calculated intensities as close to the observed intensities as those determined by RAHLFS for the parameters mentioned in the introduction of this paper.

Fig. 5. BUERGER precession photographs of Ag_2S (Mo $K\alpha$).

(a) Zero level a axis of argentite above 200°C .

(b) Same setting as (a) at room temperature.

(c) Zero level $[10\bar{3}]^*$ of acanthite



5a



5b



5c

Acknowledgements

This work is part of a research program on the crystal chemistry of the sulfides, made possible, in part, by a grant from the National Science Foundation. The author wishes to express his appreciation to Prof. CLIFFORD FRONDEL, Prof. LEWIS RAMSDELL, Dr. GEORGE SWITZER and ALBERT FORSLEV for supplying the crystals investigated. The technical assistance of Mr. DAVID NORTHROP is gratefully acknowledged.

University of Chicago, Chicago 37, Illinois

Die elektrostatischen Oberflächenpotentiale von einigen ausgewählten Calcitflächen und ihre möglichen Beziehungen zur Morphologie dieses Minerals

Von **O. HERING***

Mit 15 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. September 1957)

Abstract

Surface potentials of ionic crystals are calculated. As an example calcite is used because of the great variety in its form development. The surface potentials of 26 selected calcite planes are calculated according to the method of MADELUNG. The resulting order of magnitude of the potential is compared with the frequency of the occurrence of these faces on natural calcites.

Zusammenfassung

Es wird der Versuch unternommen, Oberflächenpotentiale von Ionengitterkristallen zu berechnen. Als Beispiel dient der durch seinen Formenreichtum ausgezeichnete Calcit. Von 26 ausgewählten Calcitflächen werden die Oberflächenpotentiale nach der Methode von MADELUNG bestimmt. Die so erhaltene Potentialrangfolge wird mit Häufigkeitsrangfolgen natürlicher Calcite verglichen.

Einführende Problemstellung

Die Tatsache, daß Calcit in etwa 170 verschiedenen Kristallformen beobachtet werden konnte¹, sowie die Kenntnis einer gewissen Häufigkeitsrangfolge dieser Kristallformen in natürlichen Vorkommen², läßt die Frage nach den Zusammenhängen zwischen Morphologie und Struktur dieses Minerals besonders interessant erscheinen. Das von BRAVAIS theoretisch formulierte Gesetz, welches

* Von der naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/M. angenommene Dissertation (unter Auslassung einiger Tabellen).

¹ V. GOLDSCHMIDT, Index der Kristallformen. Bd. 1, Berlin 1886, 371–390.

² P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. 3. Aufl., Teil 1 (1941) 470–535.

von G. FRIEDEL³ in den Jahren 1904 bis 1907 durch Beobachtung bestätigt werden konnte, macht erstmals auf die Beziehungen zwischen Kristallgitter und Morphologie aufmerksam. Es sagt aus, daß eine Kristallfläche um so häufiger sein wird, je dichter die Ionen- oder Atombesetzung in der dieser Kristallfläche parallelen Netzebene ist. Eine Verbesserung des BRAVAISSchen Gesetzes erzielten J. D. H. DONNAY und D. HARKER⁴ dadurch, daß sie neben der Netzebenenbesetzung die Symmetrieelemente der für den entsprechenden Kristall in Frage kommenden Raumgruppe berücksichtigten.

P. NIGGLI⁵ versuchte durch Vergleich der sogenannten „Belastungen der Netzebenen“ eine Aussage über die Häufigkeit der Formen eines Minerals zu erhalten. Unter der „Belastung einer Gitterebene“ versteht man nach NIGGLI einen Ausdruck von der Form

$$L = \frac{aA + bB + cC + \dots}{\text{Inhalt des primitiven Parallelogrammes}},$$

worin A, B, C, \dots die Atomgewichte der einzelnen, das Gitter aufbauenden Massen, und a, b, c, \dots bestimmte, aus den Netzebenen-Indizes berechenbare Faktoren darstellen. Diese Verfahren liefern jedoch bei Kristallen mit nichtregulären Gittern keine befriedigenden Ergebnisse.

Ein weiterer Versuch zur Klärung des Trachtproblems wurde von P. HARTMAN und W. G. PERDOK⁶ unternommen. HARTMAN und PERDOK konnten nachweisen, daß durch das Vorhandensein charakteristischer Hauptbindungsrichtungen und ihrer Bindungsenergie im Kristall die Morphologie eines Minerals beeinflußt wird. Flächen, in denen zwei oder mehrere solcher Hauptbindungsrichtungen liegen, sind demnach stabiler als Flächen, die nur eine oder keine Hauptbindungsrichtung enthalten. Leider eignet sich auch diese Methode nicht für quantitative Aussagen.

Alle diese Überlegungen lassen die Frage nach der Bedeutung der durch das Kristallgitter bedingten und den Kristallflächen eigenen

³ G. FRIEDEL, Sur la loi de BRAVAIS et la loi des macles dans HAÛY. Bull. Soc. Franç. Min. **28** (1905) 6–12; Etudes sur la loi de BRAVAIS. Bull. Soc. Franç. Min. **30** (1907) 326–455.

⁴ J. D. H. DONNAY and D. HARKER, A new law of crystal morphology extending the law of BRAVAIS. Amer. Mineralogist **22** (1937) 446–467.

⁵ P. NIGGLI, Kristallstruktur und Chemismus. Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich **62** (1917) 242–274.

⁶ P. HARTMAN and W. G. PERDOK, On the relations between structure and morphology of crystals. Acta Crystallogr. **8** (1955) 49–52.

Oberflächenenergien als ausschlaggebenden Faktor für die Morphologie eines, aus einer idealen Lösung kristallisierenden Minerals zu.

Die Aufgabe dieser Arbeit soll es sein, die Oberflächenpotentiale einer Anzahl ausgewählter Kristallformen des Calcits näherungsweise zu berechnen und ihre Beziehungen zur Morphologie dieses Minerals aufzuzeigen.

A. Zur Berechnung der Oberflächenpotentiale

a) Voraussetzungen und Vernachlässigungen

Die hier angestellten Untersuchungen setzen einen idealen Ionen-gitterkristall voraus. Die mathematischen Grundlagen für die Berechnung von elektrostatischen Potentialen solcher Gitter liefern die Arbeiten von M. BORN⁷, P. P. EWALD⁸ und E. MADELUNG⁹. Die Potentialberechnungen wurden nach der MADELUNGSchen Methode durchgeführt, wobei allein die COULOMBSchen Anziehungspotentiale berücksichtigt worden sind. Die Ionen des Gitters wurden also als starre Kugeln angesehen.

Während im Innern eines Kristalles die Ionen nach der Regelmäßigkeit des entsprechenden Kristallsystems angeordnet sind, hat man an der Oberfläche Abweichungen von dieser Regelmäßigkeit zu erwarten, da ein Teil der oberflächennahen Ionen nicht von allen Seiten regelmäßig mit Nachbarn umgeben ist. Diese Deformation, die E. MADELUNG¹⁰ am Beispiel der Kristalle des NaCl-Typus nachweisen konnte, entzieht sich allerdings der Berechnung.

Einen nicht unerheblichen Beitrag zum Oberflächenpotential liefert die Polarisierung der am Gitteraufbau beteiligten Ionen. Bei Calcit dürfte dies besonders für die Sauerstoffionen zutreffen. J. BIEMÜLLER¹¹ konnte bei der Berechnung der Oberflächenenergie der Alkalihalogenide die von BORN und HEISENBERG¹² definierte Polarisierbarkeit der Ionen

⁷ M. BORN und O. STERN, Über die Oberflächenenergie der Kristalle und ihren Einfluß auf die Kristallgestalt. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin (1919) 901–913.

⁸ P. P. EWALD, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. Ann. Physik **64** (1921) 253–287.

⁹ E. MADELUNG, Das elektrische Feld in Systemen von regelmäßig angeordneten Punktladungen. Physik. Z. **19** (1918) 524–532.

¹⁰ E. MADELUNG, Die atomistische Konstitution einer Kristalloberfläche. Physik. Z. **20** (1919) 494–496.

¹¹ J. BIEMÜLLER, Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide. Diss. Göttingen 1926.

¹² M. BORN und W. HEISENBERG, Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. Z. Physik **23** (1924) 388–410.

infolge der einfachen Geometrie dieser Gitter berücksichtigen, was bei Calcit allerdings als undurchführbar erscheint.

Die geometrische Anordnung der CO_3 -Radikale im Calcitgitter erfordert eine besondere Aufmerksamkeit bei der Untersuchung oberflächennaher Gitterbereiche. Erzeugt man eine Oberfläche durch Zerlegung des Calcitgitters in zwei Halbgitter, so werden infolge der starken inneren Bindung der CO_3 -Radikale, CO_3 -Gruppen, die in der neu entstehenden Oberfläche liegen, nicht zertrennt werden. Betrachtet man eine, zur Oberfläche parallele Netzebenenschar einschließlich der mit Sauerstoffen besetzten Zwischennetzebenen, so treten demzufolge in oberflächennahen Bereichen in den Zwischennetzebenen Sauerstoff-Fehlstellen auf. Diese Fehlstellen sind besonders häufig bei den Netzebenen vertreten, deren Winkel zwischen Flächennormale und c -Achse im Bereich von 45° bis 89° liegen. Unter Umständen können, wie dies bei einer der untersuchten Flächen der Fall war, bis zu zehn Netzebenen einer Schar, die von den Schwerpunkten eines CO_3 -Radikals aufgespannte Dreiecksfläche durchschneiden.

Die Verteilung der Sauerstoff-Fehlstellen hat einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluß auf das elektrostatische Potential der betreffenden Oberflächen und wurde deshalb bei den vorliegenden Potentialberechnungen besonders berücksichtigt.

Um das noch näher zu definierende elektrostatische Potential einer Kristalloberfläche zu erhalten, wurden zunächst die geometrische Anordnung der Ionen in den zur Oberfläche parallelen Netzebenen untersucht und die Potentialbeiträge, welche diese Netzebenen zum mittleren Oberflächenpotential liefern, berechnet. Die Summe dieser Potentialbeiträge führt zum gesuchten Oberflächenpotential.

Es ist offensichtlich, daß diese Methode nur ein Näherungsverfahren zur Berechnung der Oberflächenpotentiale von Ionengitterkristallen darstellt.

b) Die Netzebenengeometrie

Die Ableitung der C- und Ca-Anordnung in den Netzebenen

Da sich die Anordnung von Gitterpunkten in einer Netzebene algebraisch nicht geschlossen berechnen läßt, wurde den folgenden Ausführungen ein Ansatz von M. A. JAWSON und D. B. DOVE¹³ zugrunde gelegt.

¹³ M. A. JAWSON and D. B. DOVE, The geometry of lattice planes, I. Acta Crystallogr. 8 (1955) 88–91.

Stellen in einem Gitter die Vektoren a , b , c ein Tripel primitiver Translationsvektoren mit den Beträgen a , b , c dar, so definiert ein Tripel ganzer Zahlen u , v , w einen Gitterpunkt bzw. einen Ortsvektor $r = ua + vb + wc$. Hat eine Netzebene (hkl) , welche durch den Koordinatensprung des Gitters geht, die Gleichung $hu + kv + lw = 0$, so liegen bestimmt folgende Gitterpunkte auf ihr: 000 , $l0\bar{h}$, $0l\bar{k}$, $k\bar{h}0$. Mit Hilfe der Gitterpunkte 000 , $l0\bar{h}$ und $0l\bar{k}$ bzw. $k\bar{h}0$ läßt sich nun auf der Ebene (hkl) ein neues Koordinatensystem derart einführen, daß

$$[000] [l0\bar{h}] = a'$$

und $[000] [0l\bar{k}] = b'$

die Richtungsvektoren der neuen Koordinatenachsen in der Ebene (hkl) darstellen. Sind die Translationsvektoren a , b , c und die Indizes h , k , l einer Netzebene bekannt, so läßt sich das neue Koordinatensystem für die Ebene (hkl) wie folgt berechnen:

$$a' = la - hc, \quad a' = \sqrt{l^2 + h^2}$$

$$b' = lb - kc, \quad b' = \sqrt{l^2 + k^2}$$

$$\cos(\hat{a'b'}) = \cos \vartheta = \frac{(a', b')}{|a'| \cdot |b'|} \quad (\text{Abb. 1}).$$

Die auf diese Art erhaltenen Vektoren a' und b' brauchen in der Ebene (hkl) nicht notwendigerweise primitive Translationsvektoren darzustellen.

Für die Anwendung dieses Ansatzes auf das Calcitgitter erwies es sich als zweckmäßig, ein orthohexagonales Koordinatensystem (O_1) einzuführen. Legt man dem hexagonalen Koordinatensystem die Achsenabschnitte

$$a_1 = b_1 = 4,983 \text{ \AA}$$

$$c_1 = 4,255 \text{ \AA}^{14}$$

¹⁴ J. D. H. DONNAY and W. NOWACKI, Crystal Data. The Geological Society of America. (1954) 458.

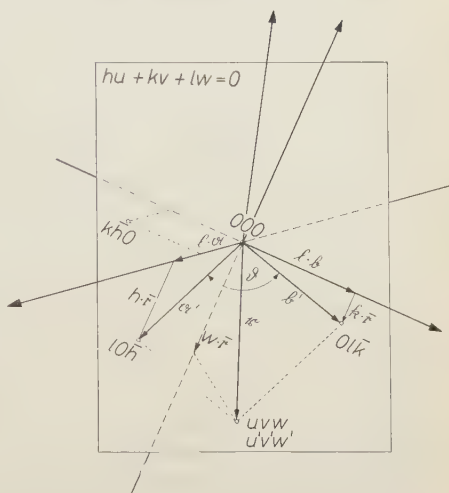


Abb. 1

$$r = ua + vb + wc \\ = u'a' + v'b' + w'c'$$

suchten Netzebenen mit drei Netzebenen bekannter Besetzung zum Schnitt gebracht. Hierzu dienten die drei senkrecht aufeinanderstehenden Netzebenen (100), (010) und (001) (Abb. 5). Die Spuren der einzelnen Netzebenen in den Ebenen (100), (010) und (001) sind in den Abb. 2, 3 und 4 wiedergegeben.

Da die geometrische Anordnung der C- und Ca-Ionen in den Netzebenen (100), (010) und (001) bekannt ist, lassen sich jetzt die Vektoren a' und b' leicht in die primitiven Translationsvektoren \mathfrak{A}' und \mathfrak{B}' überführen. Die Lage der Sauerstoffionen wurde hierbei noch nicht berücksichtigt. In der Tab. 1 sind die endgültigen Koordinatensysteme auf den einzelnen Netzebenen und die Punktlagen in den primitiven Parallelogrammen zusammengestellt. Die primitiven Netzebenenabstände (d) wurden mittels der quadratischen Form

$$Q = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{berechnet.}$$

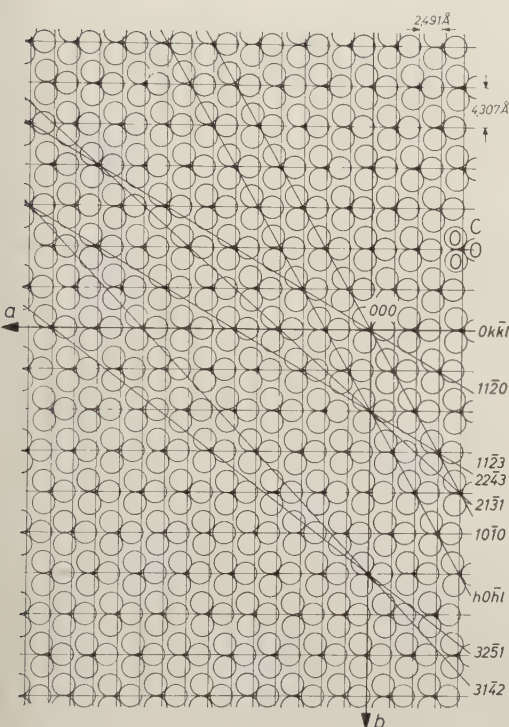


Abb. 4. Die Spuren der Netzebenen in der Ebene (001)

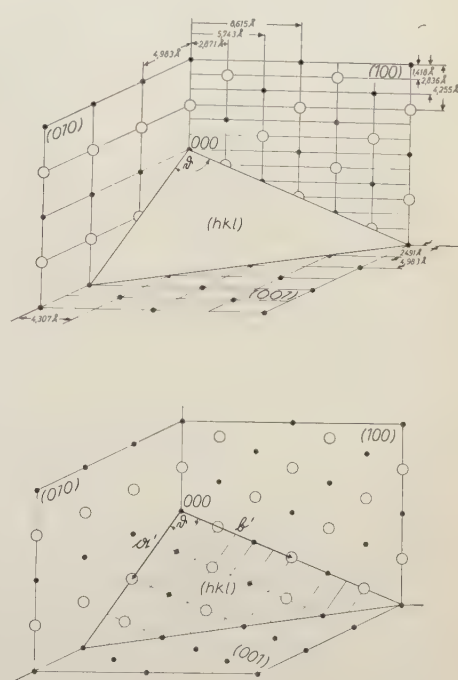


Abb. 5. Schnitt einer Netzebene (hkl) mit den Ebenen (010), (100) und (001) und die Lage des neuen Koordinatensystems auf der Netzebene (hkl)

Tabelle 1. Die Netzebenen, ihre endgültigen Koordinatensysteme
und die Punktlagen der primitiven Paralleleogramme

Indizes nach BRAVAIS	O ₁ - Indizes	$ M' $ (Å)	$ B' $ (Å)	θ	C	Ca	d (Å)	
(0001)	(001)	4,9830	8,6150	90°00'	00, $\frac{1}{2}$, 10, 01, 11	—	4,2550	
(11 $\bar{2}$ 0)	(130)	8,5100	8,6150	90°00'	00, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, 11, 01, 10	$\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{5}{6}$, $\frac{1}{2}$, 1	2,4915	
(22 $\bar{4}$ 3)	(263)	8,6520	12,1094	69°15'	90°00'	—	0,9353	
(10 $\bar{1}$ 0)	(110)	8,5100	4,9830	90°00'		$\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$, 1	4,3152	
(11 $\bar{2}$ 3)	(133)	8,6372	6,4056	63°00'		0 $\frac{1}{3}$, 1 $\frac{1}{3}$	1,2323	
(60 $\bar{6}$ 1)	(661)	4,9820	26,0170	84°00'		—	0,7089	
(50 $\bar{5}$ 1)	(551)	4,9808	43,7014	83°17'		—	0,8476	
(40 $\bar{4}$ 1)	(441)	4,9757	17,7344	66°59'		—	1,0454	
(30 $\bar{3}$ 1)	(331)	4,7175	27,4062	45°33'		0 $\frac{1}{3}$, 1 $\frac{1}{3}$	1,3653	
(10 $\bar{1}$ 1)	(111)	4,9760	6,4056	39°05'		0 $\frac{1}{3}$, 1 $\frac{1}{3}$	3,0317	
(10 $\bar{1}$ 2)	(112)	4,9757	35,4952	32°50'		0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	0,6362	
(06 $\bar{6}$ 5)	(0.12.5)	4,9830	66,8025	90°00'		—	—	0,1824
(04 $\bar{4}$ 3)	(083)		42,4397			—	—	0,2859
(03 $\bar{3}$ 2)	(062)		30,8002		00, 10, 01, 11	0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	0,7934	
(0.11. $\bar{1}$ 1.7)	(0.22.7)	4,9830	37,1177	90°00'		—	0,3290	
(02 $\bar{2}$ 1)	(041)		6,3545		—	—	1,9228	
(09 $\bar{9}$ 4)	(0.18.4)		83,9846		0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	—	0,2927	
(07 $\bar{7}$ 2)	(0.14.2)		20,6704		0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	—	1,1837	
(0.11. $\bar{1}$ 1.4)	(0.22.4)		32,2504		0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	—	0,7352	
(09 $\bar{9}$ 2)	(091)		78,7040		0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	—	0,3118	
(08 $\bar{8}$ 1)	(0.16.1)		22,8743		—	—	0,5340	
(09 $\bar{9}$ 1)	(0.18.1)		77,0735		—	—	0,1589	
(0.17. $\bar{1}$ 7.1)	(0.34.1)		48,3087		—	—	0,2489	
(32 $\bar{5}$ 1)	(371)		9,8198		20,6705	17°40'	0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	0,9391
(21 $\bar{3}$ 1)	(241)		6,3545		13,0922	28°43'	$\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$, 1	1,5220
(31 $\bar{4}$ 2)	(352)		6,4139		18,2512	93°30'	0 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$	1,0425

*Die Ableitung der Sauerstoff-Anordnung in den Netzebenen
und Zwischennetzebenen*

Wir betrachten zunächst die Anordnung eines CO₃-Radikals in der Netzebene (001) (Abb. 6). $g-g$ sei die Spur einer Netzebene (hkl) in der Basis (001). Dann sind die Projektionen der Ortsvektoren der Sauerstoffe (p_i) auf diese Spur Ψ , Σ und T . Die Winkel, welche diese Ortsvektoren mit der Spur von (hkl) bilden, sollen ψ , σ und τ sein. Führt man nun eine Hilfsebene senkrecht auf (hkl) ein (diese Hilfsebene enthält die c -Achse), so schneidet diese Ebene die Basis (001) in der Spur $f-f$ und die Projektionen der Sauerstoff-Ortsvektoren auf $f-f$ sind Ψ' , Σ' und T' .

Es bestehen nun folgende Beziehungen:

$$\begin{array}{ll}
 \vec{p}_i = \vec{CO}_i & |\vec{p}_i| = p \\
 \sigma = 60^\circ - \psi & \tau = 120^\circ - \sigma = 60^\circ + \psi \\
 \Psi = p \cos \psi & \Psi' = p \sin \psi \\
 \Sigma = p \cos \sigma & \Sigma' = p \sin \sigma \\
 T = p \cos \tau & T' = p \sin \tau.
 \end{array}$$

Projiziert man nun Ψ' , Σ' und T' in die Hilfsebene, so erhält man Abb. 7. (Die Zeichenebene ist hier mit der Hilfsebene identisch.) λ , μ und ν stellen nun die Abstände der Sauerstoffe eines CO_3 -Radikals von

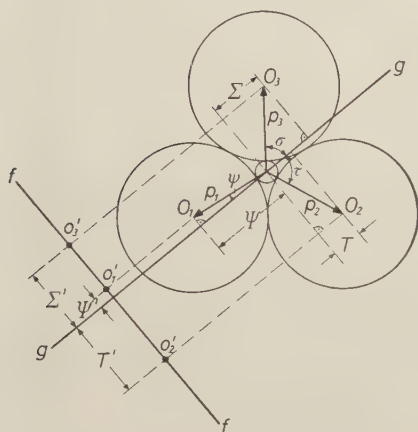


Abb. 6

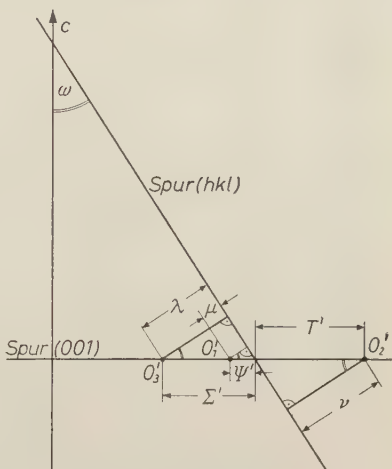


Abb. 7

dem in der Netzebene (hkl) liegenden Kohlenstoff dar. Mit anderen Worten: λ , μ und ν sind die Abstände der mit Sauerstoffen besetzten Zwischennetzebenen von einer Netzebene (hkl) .

Bezeichnet man den Winkel, den die Netzebene (hkl) mit der c -Achse einschließt, mit ω , so erhält man

$$\begin{array}{l}
 \lambda = \Sigma' \cos \omega = p \sin \sigma \cdot \cos \omega \\
 \mu = \Psi' \cos \omega = p \sin \psi \cdot \cos \omega \\
 \nu = T' \cos \omega = p \sin \tau \cdot \cos \omega.
 \end{array}$$

ω wurde aus der bekannten Beziehung

$$\begin{array}{l}
 \sin \omega = \frac{|\mathfrak{N}_c|}{|\mathfrak{N}| \cdot |c|} \text{ berechnet;} \\
 c = \text{Richtungsvektor der } c\text{-Achse} \\
 \mathfrak{N} = \text{Normalenvektor von } (hkl).
 \end{array}$$

Den in der Tab. 2 zusammengestellten Zwischennetzebenenabständen liegt der Wert $p = 1,54 \text{ \AA}$ zugrunde. Diesen Wert erhält man für den Sauerstoff-Parameter $u = 0,31^{15}$.

Tabelle 2. Die Netzebenen und die Abstände der ihnen zugeordneten Zwischennetzebenen

Indizes nach BRAVAIS	O ₁ - Indizes	ω	ψ	σ	τ	λ (\AA)	μ (\AA)	ν (\AA)
(0001)	(001)	90°	—	—	—	—	—	—
(1120)	(130)	0°	30°	30°	90°	0,7700	0,7700	1,5400
(1010)	(110)	0°	0°	60°	60°	1,3336	0	1,3336
(2213)	(263)	13° 37'	30°	30°	90°	0,7434	0,7434	1,4067
(1123)	(133)	25° 51'	30°	30°	90°	0,6929	0,6929	1,3858
(6051)	(661)	4° 04'	0°	60°	60°	1,3302	0	1,3302
(5051)	(551)	4° 52'	0°	60°	60°	1,3286	0	1,3286
(4041)	(441)	6° 05'	0°	60°	60°	1,3259	0	1,3259
(3031)	(331)	8° 06'	0°	60°	60°	1,3202	0	1,3202
(1011)	(111)	23° 08'	0°	60°	60°	1,2262	0	1,2262
(1012)	(112)	40° 31'	0°	60°	60°	1,0138	0	1,0138
(0665)	(0.12.5)	11° 37'	60°	0°	120°	0	1,0163	1,0163
(0443)	(083)	10° 29'	60°	0°	120°	0	1,0588	1,0588
(0332)	(062)	9° 20'	60°	0°	120°	0	1,1020	1,1020
(0.11.11.7.)	(0.22.7)	8° 55'	60°	0°	120°	0	1,1179	1,1179
(0221)	(041)	7° 02'	60°	0°	120°	0	1,1863	1,1863
(0994)	(092)	6° 15'	60°	0°	120°	0	1,2113	1,2113
(0.11.11.4)	(0.11.2)	5° 07'	60°	0°	120°	0	1,2480	1,2480
(0772)	(072)	4° 01'	60°	0°	120°	0	1,2774	1,2774
(0992)	(091)	3° 08'	60°	0°	120°	0	1,2972	1,2972
(0881)	(0.16.1)	1° 45'	60°	0°	120°	0	1,3195	1,3195
(0991)	(0.18.1)	1° 34'	60°	0°	120°	0	1,3214	1,3214
(0.17.17.1)	(0.34.1)	0° 50'	60°	0°	120°	0	1,3276	1,3276
(3251)	(371)	3° 54'	23° 55'	36° 05'	83° 55'	0,9044	0,6230	1,5276
(2131)	(241)	6° 45'	19° 06'	40° 54'	79° 06'	1,0011	0,5004	1,5015
(3142)	(352)	10° 34'	13° 53'	46° 07'	73° 53'	1,0908	0,3633	1,4542

Faßt man die Ergebnisse dieses Abschnittes zusammen, so gelangt man bei den einzelnen Netzebenen zu einer periodischen Folge in sich paralleler Ebenenpakete. An einer Kristalloberfläche, die zu einer bestimmten Netzebene parallel verläuft, kann, wie bereits ausgeführt wurde, diese periodische Abfolge von Ebenenpaketen dadurch gestört sein, daß in den Zwischennetzebenen Sauerstoffe fehlen. Dieser Effekt tritt besonders stark bei den Netzebenen mit sehr kleinem Netzebenenabstand in Erscheinung. In diesem Falle können oberflächen-nahe CO_3 -Radikale mit ihren Sauerstoffen verhältnismäßig tief in den Netzebenenverband hineingreifen. Diese Tatsache erfordert eine Definition der Oberfläche. In dieser Arbeit wurde die Oberfläche stets durch eine mit Sauerstoffen besetzte Zwischennetzebene so dargestellt, daß die zugehörigen Kohlenstoffe in der darauf folgenden Netzebene

¹⁵ E. SCHIEBOLD, Die Verwendung der LAUE-Diagramme zur Bestimmung der Struktur des Kalkspates. Diss. Leipzig 1918, 104.

plaziert waren. Da die Bindungsenergie der Sauerstoffe an ein Kohlenstoffion innerhalb eines CO_3 -Radikals die stärkste Bindung im Calcitgitter darstellt, erscheint diese Definition gerechtfertigt.

c) Die Berechnung der elektrostatischen Oberflächenpotentiale

Bei den vorliegenden Potentialberechnungen wurde die MADELUNGsche Methode angewendet, da sie neben der guten Konvergenz ihrer Formeln auch wesentlich übersichtlicher als andere Methoden zu handhaben ist und so den Gang der Berechnungen erleichtert.

Nach MADELUNG unterscheidet man bei der Berechnung des elektrostatischen Potentials einer eindimensionalen, mit Punktladungen belegten Reihe auf einen Bezugspunkt, welcher senkrecht über einem Punkt der Reihe liegt, folgende Fälle:

1. Der Bezugspunkt (P_0) liegt außerhalb der Punktreihe und sein senkrechter Abstand (y) von der Punktreihe ist größer oder gleich der Translationskonstanten (a) auf der Punktreihe. Das Potential in P_0 nimmt die Form

$$V = \frac{4E}{a} \sum_{l=1}^{\infty} K_0 \left(\frac{2\pi ly}{a} \right) \cdot \cos \frac{2\pi lx}{a} + \frac{2E}{a} \ln \left(\frac{2a}{y} \right) + \text{Konst.} \quad (1)$$

an.

E = Punktladung

$K_0(x) = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(ix) = \text{HANKELsche Zylinderfunktion}$

l = Summierungsindex

a = Translationskonstante
auf der Punktreihe

$x=x_0, y=y_0$ Koordinaten des Bezugspunktes (Abb. 8).

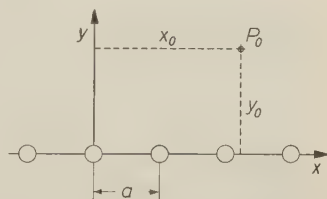


Abb. 8

2. Der Bezugspunkt P_0 liegt außerhalb der Punktreihe und sein senkrechter Abstand von der Punktreihe ist kleiner als die Translationskonstante (a) auf der Punktreihe. Das elektrostatische Potential in P_0 lautet dann

$$V = \frac{E}{a} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{y}{a}\right)^2 + \left(\frac{x}{a} + l\right)^2}} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{y}{a}\right)^2 + \left(1 - \frac{x}{a} + l\right)^2}} \right\} + \text{Konst.}$$

Entwickelt man die Wurzeln dieser Gleichung mittels binomischer Reihen und führt die ψ -Funktion ein, so gelangt man zu der Formel

$$V = \frac{E}{a} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{2m-1} \cdot \binom{-1/2}{m-1} \cdot \frac{1}{(2m-2)!} \cdot \left(\frac{y}{a}\right)^{2m-2} \cdot \left\{ \psi \binom{2m-2}{x} + \psi \binom{2m-2}{1-\frac{x}{a}} \right\} + \text{Konst.}, \quad (2a)$$

wobei $\psi_{(x)} = \frac{\partial}{\partial x} \ln \Gamma(1+x)$ und $\psi_{(x)}^{(n-1)} = \frac{\partial^n \ln \Gamma(1+x)}{\partial x^n}$.

Diese Reihenentwicklung ist für $x = a$ und $x = 0$ unbrauchbar. Nimmt man die dem Bezugspunkt P_0 unmittelbar benachbarten Punktladungen aus der Gleichung heraus, so erhält man die für beliebiges x und y konvergierende Reihe

$$V = E \cdot \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} + \frac{1}{\sqrt{(a-x)^2 + y^2}} \right) - \frac{1}{a} \cdot \left(\psi \binom{x}{a} + 1 + \psi \left(2 - \frac{x}{a} \right) \right) - \frac{y^2}{4a^2} \cdot \left(\psi'' \binom{x}{a} + 1 + \psi'' \left(2 - \frac{x}{a} \right) \right) + \frac{1}{64} \left(\frac{y}{a} \right)^4 \cdot \left(\psi^{IV} \binom{x}{a} + 1 + \psi^{IV} \left(2 - \frac{x}{a} \right) \right) - \dots \right\} + \text{Konst.} \quad (2b)$$

3. Der Bezugspunkt P_0 liegt in der Mitte zwischen zwei Ladungen auf der Punktreihe. Dann wird das elektrostatische Potential

$$V = 3,9270 \cdot \frac{E}{a} + \text{Konst.} \quad (3)$$

4. Der Bezugspunkt P_0 liegt auf der Geraden in einem Punkt der Reihe. Es wird

$$V = 1,1544 \cdot \frac{E}{a} + \text{Konst.} \quad (4)$$

Dabei wird die Ladung in P_0 fortgelassen.

Ein aus symmetrisch angeordneten Punktladungen aufgebautes zweidimensionales Gitter läßt sich aus eindimensionalen Punktreihen zusammensetzen. Analog hierzu kann man das elektrostatische Potential eines zweidimensionalen Ionengitters auf einen Bezugspunkt durch Summation der elektrostatischen Potentiale der eindimensionalen Gitterstäbe auf diesen Bezugspunkt erhalten.

Das elektrostatische Potential eines dreidimensionalen Ionengitters erhält man durch Summation der elektrostatischen Potentiale seiner zweidimensionalen Komponenten. Unter Anwendung der Formeln (1) bis (4) kann man somit das elektrostatische Potential eines drei-

dimensionalen Ionengitters auf einen Bezugspunkt berechnen. Soll das elektrostatische Potential an einer Oberfläche eines Ionengitterkristalls bestimmt werden, so bedarf dieses Potential einer besonderen Definition.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei einer eindimensionalen, mit gleichen Ladungen versehenen Punktreihe (Abb. 9). Im konstanten Abstand y_0 parallel zur Punktreihe durchläuft das Potential V eine periodische Funktion mit Extremwerten an den Stellen $x = 0, a, 2a, 3a, \dots$ und $x = \frac{a}{2}, \frac{3}{2}a, \frac{5}{2}a, \dots$. Das mittlere elektrostatische Potential der Punktreihe längs einer zur Punktreihe parallelen Geraden im Abstand y_0 wird dann $\bar{V} = \frac{1}{2} (V_0 + V_a)$.

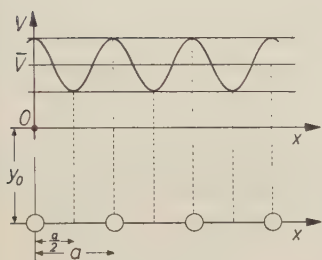


Abb. 9

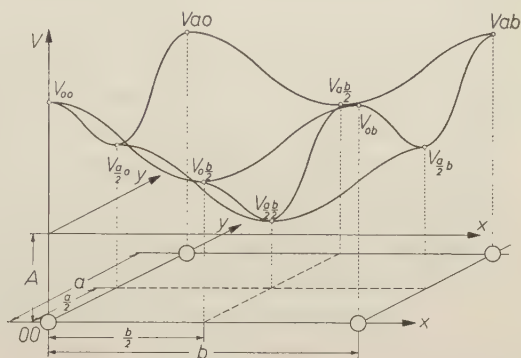


Abb. 10

Hat man eine Folge paralleler, eindimensionaler, mit gleichen Ladungen besetzter Punktreihen, so setzt sich das mittlere elektrostatische Potential dieser Reihen auf einer parallel zu den Punktreihen in konstantem Abstand verlaufenden Geraden aus den mittleren Potentialen der einzelnen Punktreihen additiv zusammen. Entsprechend verhält es sich im Falle einer zweidimensionalen, mit Ladungen versehenen Punktanordnung (Abb. 10). Im konstanten Abstand A über dem zweidimensionalen Gitter zeigt die Potentialfläche Extremwerte an den Stellen $00, \frac{a}{2} 0, a 0, 0 \frac{b}{2}, 0 b, a b$ und $\frac{a}{2} \frac{b}{2}$. Unter dem mittleren elektrostatischen Potential dieses ebenen Punktgitters auf einer zum Gitter im Abstand A parallel verlaufenden Ebene ist nun die Näherung

$$\bar{V} = \frac{1}{4} \left(V_{00} + V_{\frac{a}{2} 0} + V_{0 \frac{b}{2}} + V_{\frac{a}{2} \frac{b}{2}} \right) \quad (5)$$

zu verstehen.

Liegt ein Raumgitter, also eine Folge paralleler zweidimensionaler Gitter vor, so setzt sich das mittlere elektrostatische Potential dieses Raumgitters, bezogen auf eine Ebene parallel zu den Gitterebenen, aus den mittleren elektrostatischen Potentialen der einzelnen Gitterebenen additiv zusammen und die Potentialbeiträge, welche diese Gitterebenen zu dem mittleren Gesamtpotential liefern, werden mit zunehmendem Abstand von der Bezugsebene kleiner. Da diese mittleren Potentiale Ebenen darstellen, braucht bei der numerischen Berechnung die gegenseitige Versetzung der Netzebenen und Zwischenebenen einer Schar nicht berücksichtigt zu werden. Bezugsfläche für das mittlere elektrostatische Oberflächenpotential bildete bei den in Tab. 1 aufgeführten Flächen stets die erste Ebene der Netzebenenfolge mit $A = 0$.

Bevor zur Potentialberechnung übergegangen werden kann, ist es noch erforderlich die Koordinaten x , y in den Formeln (1) und (2) näher zu bestimmen. Es müssen hier vier Fälle unterschieden werden, je nachdem der Bezugspunkt P_0 senkrecht über 00 , $\frac{a}{2} 0$, $0 \frac{b}{2}$ oder $\frac{a}{2} \frac{b}{2}$ zu liegen kommt.

Bekannt sind in allen vier Fällen die Größen A , a , ϑ , d ; aus den Abb. 11 bis 14 folgt, ebenfalls für alle Fälle, unmittelbar

$$y_n = \sqrt{A^2 + \xi_n^2 \sin^2 \vartheta}$$

und für

1. P_0 senkrecht über einer Ladung im Punkt 00 (Abb. 11 a, b)

$$x_n = ma - \xi_n \cdot \cos \vartheta, \quad \xi_n = nb, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

2. P_0 über dem Punkt $\frac{a}{2} 0$ (Abb. 12)

$$x_n = \left(m - \frac{1}{2}\right) a - \xi_n \cdot \cos \vartheta, \quad \xi_n = nb, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

3. P_0 über dem Punkt $0 \frac{b}{2}$ (Abb. 13)

$$x_n = ma - \xi_n \cdot \cos \vartheta, \quad \xi_n = \left(n - \frac{1}{2}\right) b, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

4. P_0 über dem Punkt $\frac{a}{2} \frac{b}{2}$ (Abb. 14)

$$x_n = \left(m - \frac{1}{2}\right) a - \xi_n \cdot \cos \vartheta, \quad \xi_n = \left(n - \frac{1}{2}\right) b, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

In allen vier Fällen ist m als kleinste ganze Zahl so zu wählen, daß $x_n > 0$.

Die Genauigkeit der Ergebnisse, welche einerseits durch die Konvergenz der Reihen und andererseits durch die Güte der für sie eingeführten Approximationen bestimmt ist, beträgt in allen Fällen 1 %.

Die Durchrechnung von 26 Calcitflächen erforderte nach diesem Verfahren eine etwa 6500malige Anwendung der Formeln (1) und (2a,b). Die Rechenarbeit wurde deshalb mit einem IBM-Magnettrommelrechner Type 650 am Institut für praktische Mathematik der Technischen Hochschule in Darmstadt durchgeführt. Ich möchte an dieser

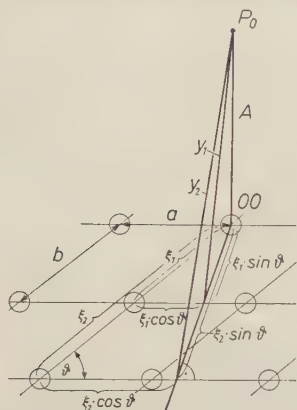


Abb. 11a

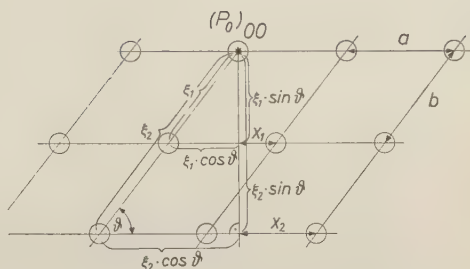


Abb. 11b

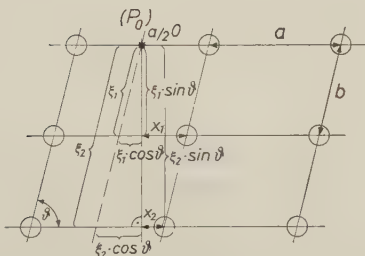


Abb. 12

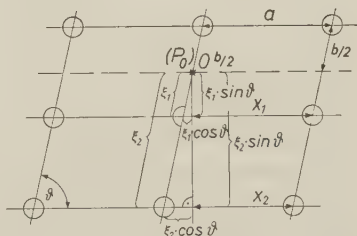


Abb. 13

$(P_0)_*$ = Projektion des Punktes P_0 in die Netzebene mit dem Abstand A von der Oberfläche.

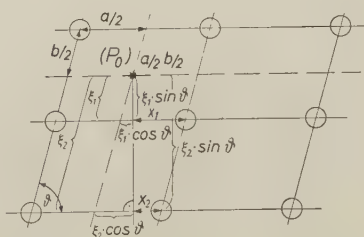


Abb. 14

Stelle Herrn Professor A. WALTHER für die von seinem Institut übernommene Programmierungsarbeit und die vielseitige Unterstützung bei der Formulierung der gestellten Aufgaben besonders danken.

Für die Formeln (1) und (2a, b) mußten Näherungsfunktionen eingeführt werden. Die übliche Entwicklung der HANKELschen Zylinderfunktion in eine semikonvergente Reihe hätte eine Rechenzeit von etwa 2 Minuten pro Aufgabe nach Formel (1) erfordert. Die HANKELsche Funktion wurde deshalb durch ein Polynom höherer Ordnung nach E. E. ALLEN¹⁶ mit ausreichender Genauigkeit approximiert. Die Aufsummierung in Formel (1) wurde bis $l = 5$ vorgenommen, da für größeres l die HANKELsche Funktion keinen wesentlichen Beitrag mehr zum Ergebnis liefert. In Formel (2a, b) wurden die Funktionen ψ , ψ^{II} und ψ^{IV} ebenfalls durch Polynome ersetzt, welche diese Funktionen hinreichend genau den tabellierten Funktionswerten annäherten. ψ^{VI} wurde aus der Reihenentwicklung

$$\psi_{(x)}^{VI} = -720 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(x+n)^7}$$

mit $n = 10$ gewonnen.

B. Zusammenstellung der Flächen mit ihren mittleren elektrostatischen Oberflächenpotentialen

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei den Flächen (02 $\bar{2}$ 1) und (40 $\bar{4}$ 1) konnte eine Unterscheidung nach Potentialen nicht getroffen werden, da die Größenordnung des Potentialunterschiedes bereits in den Bereich der Rechengenauigkeit fällt.

C. Eine Gegenüberstellung der bisher bekannten Häufigkeitsrangfolgen, der Netzebenenbelastungen und der Oberflächenpotentiale

Geht man von der Voraussetzung aus, daß Flächen mit geringer Oberflächenenergie die stabilsten Formen eines Kristalles aufbauen, so müssen diese Formen auch relativ kleine Oberflächenpotentiale aufweisen.

Eine Häufigkeitsrangfolge von Kristallflächen nach ihren Oberflächenpotentialen läßt sich, *bei einer rein statischen Erklärung* der Kristalltracht, schwer mit Häufigkeitsrangfolgen natürlicher Kristallvorkommen vergleichen. Zu den bereits am Anfang dieser Arbeit aufgeführten Vernachlässigungen kommt ja noch der bei natürlichen

¹⁶ E. E. ALLEN, Mathematical tables and other aids to computation. Vol. 10, 55 (1956).

Kristallvorkommen nicht zu unterschätzende Einfluß von Druck, Temperatur, Konzentration und Lösungsgenossen auf den Kristallisationsvorgang hinzu. Außerdem beziehen sich die hier vorgenommenen Untersuchungen auf die absolute Temperatur 0°K , d. h. Wärmebewegungen im Gitter wurden nicht berücksichtigt. Trotz alledem soll hier der Versuch eines Vergleiches mit natürlichen Häufigkeitsrangfolgen unternommen werden.

Tabelle 3

Fläche (Indizes nach BRAVAIS)	mittleres elektro- stat. Oberflächen- potential (in $e/\text{\AA}$)	Fläche (Indizes nach BRAVAIS)	mittleres elektro- stat. Oberflächen- potential (in $e/\text{\AA}$)
(10 $\bar{1}$ 0)	— 7,1	(50 $\bar{5}$ 1)	20,2
(02 $\bar{2}$ 1)	— 0,08	(04 $\bar{4}$ 3)	20,4
(40 $\bar{4}$ 1)	— 0,002	(60 $\bar{6}$ 1)	20,9
(10 $\bar{1}$ 1)	2,2	(30 $\bar{3}$ 1)	21,3
(0001)	13,3	(08 $\bar{8}$ 1)	21,3
(11 $\bar{2}$ 0)	13,5	(07 $\bar{7}$ 2)	21,4
(21 $\bar{3}$ 1)	14,8	(0.11. $\bar{1}$ 1.7)	29,7
(22 $\bar{4}$ 3)	14,9	(0.17. $\bar{1}$ 7.1)	32,9
(11 $\bar{2}$ 3)	15,5	(03 $\bar{3}$ 2)	34,6
(31 $\bar{4}$ 2)	16,3	(0.11. $\bar{1}$ 1.4)	36,2
(32 $\bar{5}$ 1)	16,6	(09 $\bar{9}$ 1)	37,1
(10 $\bar{1}$ 2)	19,5	(09 $\bar{9}$ 2)	65,7
(06 $\bar{6}$ 5)	19,7	(09 $\bar{9}$ 4)	77,2

Wohl am besten wurden die Andreasberger Calcite hinsichtlich ihrer Tracht und Häufigkeit untersucht. Zum Vergleich wurden die Arbeiten von G. THÜRLING¹⁷ und F. SANSONI¹⁸ herangezogen, welche, was die Angaben über die Häufigkeit der Calcitformen betrifft, fast genau übereinstimmen. Weiterhin lag eine Untersuchung über Calcite von Andreasberg, Derbyshire und Alston Moor von Mc. D. IRBY¹⁹ vor.

Eine eingehende kristallographische Beschreibung der Calcite der ungarischen Lagerstätten Vaskő, Dognácska und Ujmolodova durch

¹⁷ G. THÜRLING, Über Kalkspatkrystalle von Andreasberg im Harz aus der HAUSMANN'schen Sammlung zu Greifswald. N. Jahrb. Mineral. Beil.-B. 4 (1886) 327—387.

¹⁸ F. SANSONI, Über die Kristallformen des Andreasberger Kalkspath. Z. Krystallogr. 10 (1885) 545—600.

¹⁹ I. R. Mc. D. IRBY, On the crystallography of calcite. Diss. Göttingen 1878; Auszug: Z. Krystallogr. 3 (1879) 612—626.

M. VENDL²⁰ lieferte schließlich eine weitere Vergleichsmöglichkeit. (In Tab. 4 wurden die Formen dieser drei Lagerstätten zu einer Rangfolge zusammengefaßt.) Neben diesen Rangfolgen wurden die von

Tabelle 4

Potential- rangfolge	Folge der Netzebenen- belastungen	Häufigkeitsrangfolge nach			
		THÜRLING ¹	SANSONI ¹	VENDL ²	MC. IRBY ³
{(10 $\bar{1}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 0)
{(02 $\bar{2}$ 1)	(0001)	(0001)	(0001)	{(02 $\bar{2}$ 1)	(21 $\bar{3}$ 1)
{(40 $\bar{4}$ 1)	(02 $\bar{2}$ 1)	(40 $\bar{4}$ 1)	(40 $\bar{4}$ 1)	{(10 $\bar{1}$ 0)	(02 $\bar{2}$ 1)
{(10 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 0)	(02 $\bar{2}$ 1)	(02 $\bar{2}$ 1)	(21 $\bar{3}$ 1)	(0001)
{(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)	(40 $\bar{4}$ 1)	{(10 $\bar{1}$ 1)
{(11 $\bar{2}$ 0)	(40 $\bar{4}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 1)	{(11 $\bar{2}$ 0)	{(40 $\bar{4}$ 1)
(21 $\bar{3}$ 1)	(21 $\bar{3}$ 1)	{(32 $\bar{5}$ 1)	{(32 $\bar{5}$ 1)	{(0001)	(11 $\bar{2}$ 0)
{(22 $\bar{4}$ 3)	{(22 $\bar{4}$ 3)	{(21 $\bar{3}$ 1)	{(21 $\bar{3}$ 1)	(08 $\bar{8}$ 1)	(03 $\bar{3}$ 2)
{(11 $\bar{2}$ 3)	{(11 $\bar{2}$ 3)	{(03 $\bar{3}$ 2)	{(03 $\bar{3}$ 2)	(11 $\bar{2}$ 3)	
{(31 $\bar{4}$ 2)	{(31 $\bar{4}$ 2)	{(0.11. $\bar{1}$ 1.4)	{(0.11. $\bar{1}$ 1.4)	(0.17. $\bar{1}$ 7.1)	
{(32 $\bar{5}$ 1)	{(32 $\bar{5}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 3)	(11 $\bar{2}$ 3)	(50 $\bar{5}$ 1)	
{(10 $\bar{1}$ 2)	(10 $\bar{1}$ 2)	(06 $\bar{6}$ 5)	(06 $\bar{6}$ 5)	{(03 $\bar{3}$ 2)	
{(06 $\bar{6}$ 5)	(08 $\bar{8}$ 1)	(07 $\bar{7}$ 2)	(07 $\bar{7}$ 2)	{(0.11. $\bar{1}$ 1.4)	
{(50 $\bar{5}$ 1)	(03 $\bar{3}$ 2)	(22 $\bar{4}$ 3)	(22 $\bar{4}$ 3)		
{(04 $\bar{4}$ 3)		{(04 $\bar{4}$ 3)	{(50 $\bar{5}$ 1)		
{(60 $\bar{6}$ 1)		{(50 $\bar{5}$ 1)	{(04 $\bar{4}$ 3)		
{(30 $\bar{3}$ 1)		(0.11. $\bar{1}$ 1.7)	(0.11. $\bar{1}$ 1.7)		
{(08 $\bar{8}$ 1)		{(09 $\bar{9}$ 4)	(08 $\bar{8}$ 1)		
{(07 $\bar{7}$ 2)		{(09 $\bar{9}$ 2)	(09 $\bar{9}$ 2)		
{(0.11. $\bar{1}$ 1.7)		(08 $\bar{8}$ 1)	(09 $\bar{9}$ 1)		
{(0.17. $\bar{1}$ 7.1)		(09 $\bar{9}$ 1)	(31 $\bar{4}$ 2)		
{(03 $\bar{3}$ 2)		(31 $\bar{4}$ 2)			
{(0.11. $\bar{1}$ 1.4)					
(09 $\bar{9}$ 1)					
{(09 $\bar{9}$ 2)					
{(09 $\bar{9}$ 4)					

¹ St. Andreasberg.² ungarische Lagerstätten.³ St. Andreasberg, Derbyshire, Alston Moor.

E. SCHIEBOLD¹⁵ (S. 110—111) angegebenen Netzebenenbelastungen nach NIGGLI in die Tab. 4 aufgenommen.

Wie der Vergleich zeigt, tritt die Fläche (10 $\bar{1}$ 0) mit kleinstem Oberflächenpotential, wie bei den Rangfolgen der St. Andreasberger Calcite,

²⁰ M. VENDL, Kristallographische Untersuchungen an ungarischen Calciten. Z. Kristallogr. 65 (1927) 636—679.

als bevorzugte Fläche an die erste Stelle. Interessant ist, daß die Flächen $(02\bar{2}1)$ und $(40\bar{4}1)$ noch vor der Basis rangieren, wie dies auch bei der Rangfolge nach VENDL der Fall ist.

Die bevorzugte Stellung der Basis bei Calciten aus St. Andreasberger Lagerstätten dürfte auf besondere lokale Kristallisationsbedingungen zurückzuführen sein.

Bei genauer Betrachtung zeigt sich, besonders wenn man die Flächen mit geringem gegenseitigem Potentialunterschied zu Gruppen

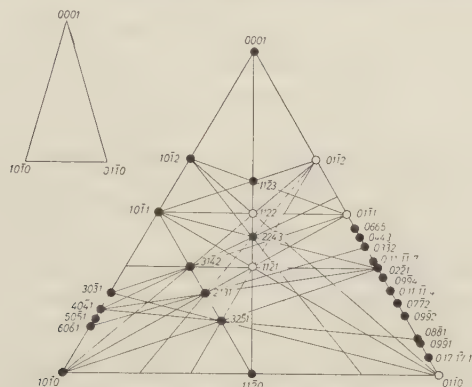


Abb. 15. Gnomonische Dreiecksprojektion des Calcits. Die leeren Kreise stellen Flächenpole von nicht untersuchten Flächen dar. Sie wurden zur Charakterisierung der Zonenverbände in die Abbildung aufgenommen

zusammenfaßt (in Tab. 4 durch geschweifte Klammern hervorgehoben), daß die Flächen dieser Gruppen auch in den natürlichen Rangfolgen oft benachbart erscheinen.

Vergleicht man die Stellung der einzelnen Flächen bezüglich ihrer Zugehörigkeit zu wichtigen kristallographischen Zonen, so läßt sich auch hier eine gewisse Analogie zur Potentialrangfolge feststellen.

In Abb. 15 ist die Dreiecksprojektion des Calcits mit den untersuchten Flächen und den wichtigsten Zonenverbänden dargestellt. Besonders auffällig treten die drei Gruppen hervor:

$$\begin{array}{lll} (11\bar{2}3) & (31\bar{4}2) & (02\bar{2}1) \\ (22\bar{4}3) & (21\bar{3}1) & (10\bar{1}0). \\ & (32\bar{5}1) \end{array}$$

Dabei gehören die Flächen innerhalb einer Gruppe jeweils der gleichen Anzahl wichtiger Zonen an.

Wie man sieht, ist bei aller Lückenhaftigkeit eines solchen Vergleiches doch eine Auswirkung des Oberflächenpotentials auf die Stellung der Flächen in den Häufigkeitsrangfolgen der natürlichen Calcitvorkommen spürbar.

Daß die rein statische und geometrische Behandlung dieses Problems keine vollkommene Aufklärung der Beziehungen zwischen Struktur und Morphologie eines Minerals ermöglicht, ist offensichtlich. Feinheiten, die unter Umständen die morphologische Stellung einer Kristallform bedingen, können durch die groben Vernachlässigungen dieser Betrachtungsweise verloren gehen. Daß man in gewissem Umfang Aussagen über die Zusammenhänge zwischen Morphologie und Struktur machen kann, wurde hier am Beispiel des Calcits aufgezeigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. O'DANIEL, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für Rat und Unterstützung bei ihrer Durchführung zu besonderem Dank verpflichtet. Die Rechenarbeit wurde durch finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Mineralogisches Institut der Universität Frankfurt/M.

Kurze Originalmitteilungen

The Space Group of α -Yohimbine, $C_{21}H_{26}O_3N_2$

By G. B. MITRA and M. G. BASAK

(Received February 10, 1958)

Auszug

α -Yohimbin-Kristalle wurden mittels einer Röntgenstrahlinterferenz-Methode hoher Präzision untersucht. Als Raumgruppe wurde $P2_12_12_1$ gefunden. Die Gitterkonstanten sind 8,652 Å, 13,506 Å und 17,662 Å; die Elementarzelle enthält 4 $C_{21}H_{26}O_3N_2$.

Abstract

α -Yohimbine crystal has been studied by an X-ray diffraction method with a high order of precision. The space-group has been found to be $P2_12_12_1$ with 4 molecules per unit cell and having 8.652 Å, 13.506 Å and 17.662 Å as axial lengths.

In a recent communication (MITRA, MITRA and BASAK¹) it has been reported that the unit cell of α -yohimbine ($C_{21}H_{26}O_3N_2$) is hexagonal having $a = 23.75$ Å and $c = 15.71$ Å and contains 12 molecules. The density of the substance as measured by the flotation method has been reported to be 1.11. The rather large discrepancy between this value of the density and that calculated from the unit cell parameters led to further investigations of the problem. A small quantity of extremely pure α -yohimbine was obtained and examined for its density as well as X-ray powder diffraction pattern. The measurements were repeated several times with extreme precision. These revealed some changes in the observed lattice spacings. These changes are rather small, specially for the larger angles, and may be attributed to more precise measurements. Table 1 shows this revised set of lattice spacings.

By utilising the methods of indexing powder diffraction lines due to ITO² and LIPSON³, the lattice spacings have been found to correspond to an orthorhombic unit cell having the parameters

$$\begin{aligned}a &= 8.652 \text{ Å} \\b &= 13.506 \text{ Å} \\c &= 17.662 \text{ Å}\end{aligned}$$

¹ G. B. MITRA, S. K. MITRA and M. G. BASAK, X-ray diffraction study of α -Yohimbine, $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Z. Kristallogr. **108** (1957) 385–388.

² T. ITO, X-ray Studies on Polymorphism, Tokyo, Maruzen 1950.

³ H. LIPSON, Indexing powder photographs of orthorhombic crystals. Acta Crystallogr. **2** (1949) 43–45.

and containing 4 molecules. The calculated density is 1.14. Examination of Table 1 shows that the agreement between the calculated and observed values of the lattice spacings is fairly good. There is nothing special about the (hkl) , $(0kl)$, $(h0l)$ and $(hk0)$ reflections. There is only one reflection each of the $(h00)$, $(0k0)$ and $(00l)$ type. These are (200) , (020) and (002) . These results lead to $P2_12_12_1$ as the correct space group.

Table 1

Bragg angles	Observed spacings in Å	Calculated spacings in Å	hkl	Intensity	Bragg angles	Observed spacings in Å	Calculated spacings in Å	hkl	Intensity
$4^{\circ} 8'$	10.68	10.73	011	vvw	$14^{\circ} 18'$	3.118	3.120	230	vvw
5°	8.831	8.831	002	vs	$15^{\circ} 1'$	2.975	2.963	142	
$5^{\circ} 42'$	7.756	7.769	101	w			2.962	134	ms
$6^{\circ} 30'$	6.805	6.753	020	vvw	$15^{\circ} 53'$	2.816	2.820	310	vvw
7°	6.317	6.308	021	ms	$16^{\circ} 18'$	2.746	2.742	302	vvw
$7^{\circ} 52'$	5.637	5.620	112	w	17°		2.632	241	w
$8^{\circ} 17'$	5.347	5.364	022		$17^{\circ} 43'$	2.530	2.536	225	vvw
		5.323	120	ms	$18^{\circ} 18'$	2.455	2.456	053	w
$8^{\circ} 43'$	5.082	5.092	121	ms	$18^{\circ} 52'$	2.381	2.379	314	vvw
$9^{\circ} 43'$	4.561	4.559	122		$19^{\circ} 18'$	2.330	2.342	332	vvw
		4.580	113	vvs	$19^{\circ} 52'$	2.267	2.273	251	ms
$10^{\circ} 18'$	4.314	4.326	200	vvs	$20^{\circ} 43'$	2.176	2.176	341	vvw
$11^{\circ} 1'$	4.035	4.013	211		$21^{\circ} 8'$	2.136	2.136	410	vw
		4.012	032	vvs	$21^{\circ} 43'$	2.083	2.083	155	vw
$11^{\circ} 43'$	3.796	3.777	114	vvs	$22^{\circ} 18'$	2.031	2.031	403	w
$12^{\circ} 18'$	3.621	3.639	132	vvw	$24^{\circ} 18'$	1.872	1.873	171	vw
$12^{\circ} 43'$	3.498	3.486	203	ms	$24^{\circ} 44'$	1.841	1.842	129	vw
$13^{\circ} 26'$	3.314	3.316	041	vvw	$25^{\circ} 17'$	1.803	1.801	354	vw

Grateful thanks are due to Prof. K. BANERJEE for help and advice, to Dr. A. CHATTERJEE for supplying the pure sample and to Drs. R. K. SEN and B. S. BASAK for illuminating discussions.

Physics Department, Indian Institute of Technology
Kharagpur, India

Note on the Cell and Symmetry of So-called Monoclinic AlB_{12}

By ERWIN PARTHÉ and JOHN T. NORTON

(Received February 19, 1958)

Auszug

Beim Studium einer neuen Bor-Modifikation wurde festgestellt, daß die für monoklines AlB_{12} berichtete Elementarzelle dem elementaren Bor zugewiesen werden muß. Es ist möglich, diese Elementarzelle zu transformieren und die neue Bor-Modifikation rhomboedrisch zu beschreiben.

Abstract

During the study of a new boron modification it was observed that the unit cell reported for monoclinic AlB_{12} is attributable to elementary boron. It is possible to transform this unit cell and to describe the new boron modification by a rhombohedral lattice.

In studying the phases of material which had been regarded as crystallized boron, HALLA and WEIL¹ investigated two crystalline phases whose compositions were believed to be AlB_{12} . One phase was described as tetragonal, the other monoclinic. Results obtained in this laboratory show that the data reported for the monoclinic phase must be modified. Our results may be summarized as follows:

1. Recent investigations by KOLM and KATZ² showed that in the system Al–B there are two different AlB_{12} phases and one AlB_{10} phase. None of these correspond with the reported monoclinic cell. We prepared a crystal of boron by melting 99% B under argon in a BN crucible. This crystal clearly showed the same diffraction pattern reported for monoclinic AlB_{12} . We conclude that the so-called monoclinic AlB_{12} is actually a modification of boron.

2. The reported a and c values have to be multiplied by a factor of 2 in order to be correct. The corrected lattice constants are therefore:

$$\begin{aligned}a &= 17.01 \text{ kX} \\b &= 10.98 \text{ kX} \quad (\text{HALLA and WEIL's 2nd cell choice}) \\c &= 14.75 \text{ kX} \\\beta &= 143^\circ 29' .\end{aligned}$$

¹ F. HALLA und R. WEIL, Röntgenographische Untersuchung von kristallisiertem Bor. Z. Kristallogr. **101** (1939) 435–450.

² J. A. KOLM and G. KATZ, The crystallography of AlB_{10} and AlB_{12} . Paper given at the Pittsburgh Diffraction Conference, Autumn 1957.

Except for the factor 2 in the a and c values, these are consistent with HALLA and WEIL's results, as are the possible space groups $C2/m$, Cm and $C2$.

3. The monoclinic cell is not the simplest one. If the cell is transformed by the matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

the cell and indices transform to ones referred to a rhombohedral lattice. There is an excellent agreement between the intensities of our hkl spots with those of HALLA and WEIL's Fig. 3. The agreement is less good on the higher layer line photographs. Assuming an accuracy of 0.5% in the reported monoclinic lattice constants, the rhombohedral cell has

$$\begin{aligned} a &= 10.44 \text{ \AA} \\ \alpha &= 65^\circ. \end{aligned}$$

Possible space groups $R\bar{3}m$, $R32$ and $R3m$.

These data are in good agreement with those given for rhombohedral boron by SANDS and HOARD³, who published their paper while this work was still in progress.

Thanks are due to Dr. W. G. SLY who made the WEISSENBERG and LAUE photographs.

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts

³ DONALD E. SANDS and J. L. HOARD, Rhombohedral elemental boron. J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 5582.

Über komplex zusammengesetzte Spießglanze

III. Zur Struktur des Diaphorits, $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$

Von ERWIN HELLNER

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 31. Oktober 1957)

Abstract

The cell constants and the space group of diaphorite has been determined. Diaphorite is monoclinic with

$$a_0 = 15.849, b_0 = 32.084, c_0 = 5.901 \text{ \AA}, \gamma_0 = 90^\circ 10'; C_{2h}^5 - C2_1/a$$

or after a transformation

$$a = 15.849, b = 17.914, c = 5.901 \text{ \AA}, \gamma = 116^\circ 25.5'; C_{2h}^5 - P2_1/a.$$

The [001] direction is chosen as the two-fold axis. Number of molecules $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8(\text{Me}_8\text{S}_8) = 8$ or 4 respectively.

An "ideal" structure for diaphorite is proposed, which can be deduced from the Pbs (NaCl) structure in a simple way. The "substructure" (BUERGER, 1956) is a body centered cell with $a_s \sim b_s \sim \frac{1}{2}a_{\text{PbS}}\sqrt{2}$ and $c_s \sim a_{\text{PbS}} = 5.92$.

Auszug

Gitterkonstanten und Raumgruppe des Diaphorits wurden bestimmt: Diaphorit ist monoklin mit

$$a_0 = 15,849, b_0 = 32,084, c_0 = 5,901 \text{ \AA}, \gamma_0 = 90^\circ 10'; C_{2h}^5 - C2_1/a$$

oder, nach einer Transformation, mit

$$a = 15,849, b = 17,914, c = 5,901 \text{ \AA}, \gamma = 116^\circ 25,5'; C_{2h}^5 - P2_1/a,$$

wobei [001] als Richtung der Digyre gewählt wurde. Zahl der Moleküle $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8(\text{Me}_8\text{S}_8) = 8$ bzw. 4.

Eine Ideal-Struktur des Diaphorits ist vorgeschlagen, welche in einfacher Weise vom PbS-(NaCl)-Typ abgeleitet wurde. Die „substructure“ (BUERGER, 1956) ist ein *I*-Gitter mit $a_s \sim b_s \sim \frac{1}{2}a_{\text{PbS}}\sqrt{2}$ und $c_s \sim a_{\text{PbS}} = 5,92$.

CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL berichteten 1938 über morphologische und röntgenographische Untersuchungen an Diaphorit-Einkristallen. Auf Grund von WEISSENBERG- und Dreh-
aufnahmen bestimmten sie die Gitterkonstanten der Elementarzelle

zu $a_0 = 15,83$; $b_0 = 32,23$ und $c_0 = 5,84$ Å. Als Auslöschungsregeln wurden ermittelt: hkl nur vorhanden mit $k = 2n$, $hk0$ mit $h = 2n$ und $k = 2n$, $h0l$ mit $h = 2n$, $0kl$ mit $k = 2n$. Mit diesen Ergebnissen wurde auf die Raumgruppe $D_{2h}^{12} - Cmma$ geschlossen. Aus zwei Analysen von HELMHACKER (1864) und MORANSKI (1878) wurde die chemische Formel ermittelt.

Experimentelles

Für die Untersuchungen waren Proben aus Příbram (Böhmen), Hiendelaencina (Spanien) und Freiberg (Sachsen) von Herrn Prof. RAMDOHR zur Verfügung gestellt. Herr Prof. FRONDEL übersandte die von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL für ihre Untersuchungen verwandten Originalkristalle (Příbram). Pulveraufnahmen (GUINIER-Kamera) und Einkristallaufnahmen wurden mit monochromatischem Röntgenlicht hergestellt, welches durch Reflexion an gebogenen Quarz-monochromatoren erhalten wurde.

Ergebnisse der bisherigen Strukturuntersuchungen

Die von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL angegebenen Auslöschungen sind für eine C -zentrierte Elementarzelle nur dann charakteristisch, wenn die Auslöschungsregel lautet:

$$hkl \text{ nur mit } h + k = 2n \text{ vorhanden.}$$

Wahrscheinlich ist die Angabe von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL auf einen Druckfehler zurückzuführen.

WEISSENBERG-Aufnahmen um $[001]$ ergaben im Gegensatz zu den Ergebnissen von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL eine monokline Intensitätsverteilung, die aber nur bei der Verwendung kleiner Kristalle nachweisbar ist. In größeren Kristallen dürften Verzwillingungen vorliegen, so daß eine rhombische Symmetrie vorgetäuscht wird. Die großen Kristalle, die PALACHE, RICHMOND und WINCHELL für ihre Aufnahmen verwendeten, zeigen keine eindeutig monokline Intensitätsverteilung, zumal durch den Absorptionsfaktor eine zusätzliche Intensitätsverfälschung auftritt.

Aus der Indicesstatistik ergeben sich folgende Auslöschungsregeln für die Elementarzelle, wie sie von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL bestimmt wurde:

$$hkl \text{ nur mit } h + k = 2n$$

$$hk0 \text{ nur mit } h = 2n \text{ und } k = 2n$$

$$00l \text{ nur mit } l = 2n.$$

Daraus resultiert die Raumgruppe $C_{2h}^5 - C2_1/a$ mit [001] als Richtung der 2-zähligen Achse¹. Aus GUINIER-Aufnahmen wurden die Gitterkonstanten neu bestimmt. Dabei zeigte sich, daß einige Reflexe, wie z. B. (480) in zwei Linien aufgespalten sind, welche mit (480) und (480) indiziert werden müssen. Die Abweichung vom rechten Winkel beträgt 10'. Somit bestätigen auch die GUINIER-Aufnahmen, daß die Kristalle des Diaphorits im monoklinen Kristallsystem beschrieben werden müssen². Die neu bestimmten Gitterkonstanten weichen nur wenig von denen ab, welche von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL bestimmt wurden:

$$a_0 = 15,849_{\pm 4} \text{ \AA}, \quad b_0 = 32,089_{\pm 3} \text{ \AA}, \quad c_0 = 5,901_{\pm 1} \text{ \AA}, \\ \gamma_0 = 90^\circ 10' \pm 2'.$$

Die Indices an den Zahlen geben jeweils den „mittleren Fehler“ an.

Aus den starken Interferenzen der GUINIER-Aufnahme war bereits zu erkennen, daß sich die Struktur des Diaphorits als Deformation eines PbS-Gitters auffassen läßt. Die PATTERSON-Projektion auf (001) bestätigte diese Vermutung (Abb.1); sie enthält nur Maxima mit „speziellen“ Parametern, wie z. B.

$$0\frac{1}{8}, 0\frac{1}{4}, \frac{1}{8}\frac{1}{16}, \frac{1}{8}\frac{3}{16}, \frac{1}{4}0, \frac{1}{4}\frac{1}{8} \text{ usw.}$$

PALACHE, RICHMOND und WINCHELL gaben die Formel $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ an und errechneten, daß acht Moleküle in der Zelle enthalten sind. Faßt man für eine erste Strukturdiskussion die Metallatome zusammen, so erhält man die Formel Me_8S_8 mit $Z = 8$. Aus der PATTERSON-Projektion auf (001) folgt, daß die 64 Me-Atome auf 8-zählige Punktlagen mit folgenden „idealen“ Parametern aufgeteilt werden können: Me_I bis Me_{VIII} in 8 (e) mit $xyz = \frac{1}{16}\frac{1}{32}\frac{1}{4}$ (I), $\frac{1}{16}\frac{3}{32}\frac{3}{4}$ (II), $\frac{1}{16}\frac{5}{32}\frac{1}{4}$ (III), $\frac{1}{16}\frac{7}{32}\frac{1}{4}$ (IV), $\frac{1}{16}\frac{9}{32}\frac{3}{4}$ (V), $\frac{1}{16}\frac{11}{32}\frac{3}{4}$ (VI), $\frac{1}{16}\frac{13}{32}\frac{1}{4}$ (VII), $\frac{1}{16}\frac{15}{32}\frac{1}{4}$ (VIII). Die S-Atome besetzen ebenfalls 8-zählige Punktlagen und haben die gleichen x - und y -Parameter, wie die Me-Atome, liegen aber um $c/2$

¹ In einer Diskussionsbemerkung zum Vortrag: G. LEINEWEBER und E. HELLNER, Über die Struktur des Bournonits und Seligmannits, Fortschr. Mineral. **34** (1956) 48–51, wurde für den Diaphorit die Raumgruppe $C_{2h}^4 - P2/a$ angegeben, weil ein ganz schwacher Reflex (005) auf einer WEISSENBERG-Aufnahme gefunden wurde. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte dieser Reflex jedoch nicht bestätigt werden.

² Über die Auswertung der GUINIER-Aufnahmen für Kristalle mit einem monoklinen Winkel nahe 90° wird gesondert berichtet werden.

über oder unter den Me-Atomen. Diese Atomanordnung erklärt die starken Reflexe mit

$$\left. \begin{array}{l} h = 0 \bmod 8 \text{ und } k = 0 \bmod 8 \\ h = 4 \bmod 8 \text{ und } k = 4 \bmod 8 \end{array} \right\} \text{ und } l \equiv 0 \bmod 2$$

sowie mit

$$\left. \begin{array}{l} h = 0 \bmod 8 \text{ und } k = 4 \bmod 8 \\ h = 4 \text{ und } k = 0 \bmod 8 \end{array} \right\} \text{ und } l \equiv 1 \bmod 2.$$

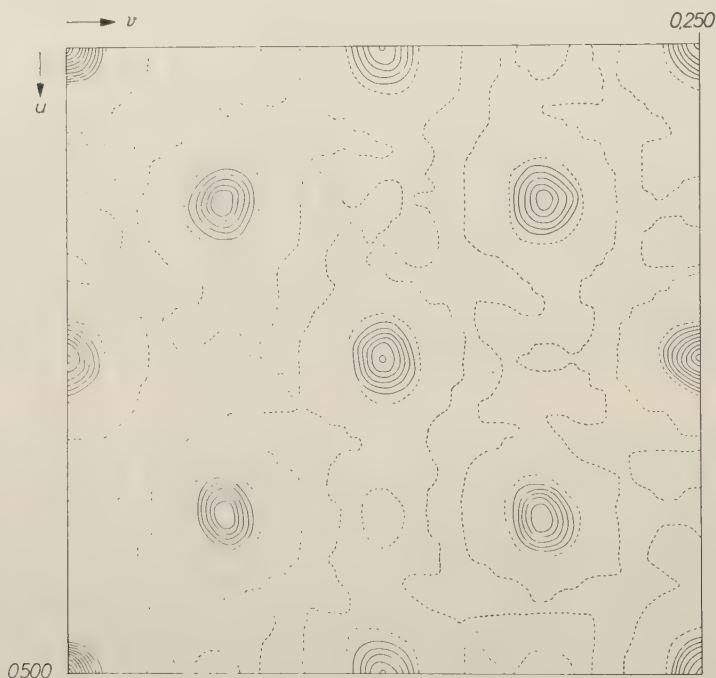


Abb. 1. PATTERSON-Projektion des Diaphorits auf (001); $P_{(u,v)} = |F_{000}|^2$

Diese Reflexe entsprechen einem innenzentrierten Gitter mit $a_s \sim b_s \sim a_{\text{PbS}}/\sqrt{2}$ und $c_s \sim a_{\text{PbS}}$, welches nach BUEGER (1956) als „substructure“ oder „subcell“ aufgefaßt werden kann. Auch die PbS-(NaCl-)Struktur kann — abgesehen von der kubischen Symmetrie — als tetragonal innenzentriert aufgestellt werden und entspricht dann, bis auf die monokline Verzerrung, dieser Unterzelle. In einer später durchzuführenden Strukturverfeinerung sind insgesamt 48 Parameter zu bestimmen.

Im monoklinen Kristallsystem ist es grundsätzlich möglich, eine C -zentrierte Elementarzelle $C_{2h}^5 - C2_1/a$ durch eine andere Wahl der Achsen in eine einfach primitive (P -)Zelle zu transformieren, wenn parallel zur c -Achse die 2-zählige Achse liegt. Eine dieser möglichen Zellen hat folgende Abmessungen:

$$a = 15,849 \pm 4 \text{ \AA}, \quad b = 17,914 \pm 4 \text{ \AA}, \quad c = 5,901 \pm 1 \text{ \AA},$$

$$\gamma = 116^\circ 25,5' \pm 2; \quad C_{2h}^5 - P2_1/a.$$

Aus dieser Achsentransformation ergeben sich dann andere Parameter für die „ideale Struktur“ des Diaphorits; die 8-zählige Punktlage in der C -Zelle entspricht bei der Transformation der 4-zähligen Punktlage der P -Zelle:

Me_I bis Me_{VIII} in 4(e) mit $xyz = \begin{smallmatrix} \bar{3} & 1 & 1 \\ 2 & 6 & 4 \end{smallmatrix}$ (I), $\begin{smallmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 2 & 6 & 4 \end{smallmatrix}$ (II), $\begin{smallmatrix} 3 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 6 & 4 \end{smallmatrix}$ (III), $\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & \bar{6} & 4 \end{smallmatrix}$ (IV), $\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 6 & \bar{4} \end{smallmatrix}$ (V), $\begin{smallmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 6 & 4 \end{smallmatrix}$ (VI), $\begin{smallmatrix} 1 & 1 & \bar{1} \\ 2 & 6 & 4 \end{smallmatrix}$ (VII), $\begin{smallmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 2 & \bar{6} & 4 \end{smallmatrix}$ (VIII).

Strukturdiskussion

Die Struktur des Diaphorits kann von einem monoklin deformierten PbS-Gitter abgeleitet werden, wenn die Pb-Punktlagen des Bleiglanzes unterschiedlich mit Pb-, Ag- und Sb-Atomen entsprechend der chemischen Zusammensetzung des Diaphorits besetzt werden. Auch aus den Gitterkonstanten läßt sich die PbS-Ähnlichkeit ableiten: Die a_0 - bzw. b_0 -Gitterkonstanten des Diaphorits entsprechen etwa $2a_{\text{PbS}}/\sqrt{2}$ bzw. $4a_{\text{PbS}}/\sqrt{2}$ des PbS, die c_0 -Gitterkonstante entspricht etwa $a_{\text{PbS}} = 5,92$. Wie beim Freieslebenit, Schapbachit und Miargyrit ist auch für den Diaphorit die PbS-Ähnlichkeit dadurch zu beschreiben, daß die S-Atome angenähert die Punktlagen einer dichtesten Kugelpackung einnehmen, und daß alle oktaedrischen Lücken mit Me-Atomen besetzt sind. Der Faktor $f_1 = (\text{Pb} + \text{Ag} + \text{Sb})/\text{S}$ hat den Wert 1.

Die Verzerrung des idealen PbS-Typs wird einerseits durch die unterschiedlichen Atomradien der Me-Atome bewirkt und andererseits durch die Eigenschaft der Sb-Atome, drei S-Atome ihrer oktaedrischen Umgebung stärker homöopolar zu binden als die übrigen drei. Eine Einordnung des Diaphorits in die PbS-Gruppe ist bereits früher (E. HELLNER, 1957) kurz diskutiert worden.

Literatur

- M. J. BUEGER (1956), Partial FOURIER syntheses and their application to the solution of certain structures. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **42**, 776—781.
- R. HELMHACKER (1864), zitiert in CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL (1938).
- E. HELLNER (1957), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. II. Zur Struktur des Freieslebenits, PbAgSbS_3 . *Z. Kristallogr.* **109**, 284—295.
- MORANSKI (1878), zitiert in CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL (1938).
- CH. PALACHE, W. E. RICHMOND and H. WINCHELL (1938), Crystallographic studies of sulfosalts: baumhauerite, meneghinite, jordanite, diaphorite, freieslebenite. *Amer. Mineral.* **23**, 821—836.

Mineralogisches Institut der Universität Marburg

Interferenzbrechung von Elektronenwellen in durchstrahlten Mikrokristallen bei simultaner Anregung mehrerer Interferenzen

Von K. MOLIÈRE und H. WAGENFELD *

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. Dezember 1957)

Abstract

Fine structures of LAUE spots which are due to interference diffraction from electron beams on microscopic magnesiumoxyde crystals are investigated. A series of photographs are taken with a fixed position of the specimen and varying electron acceleration voltage. It is possible by means of that method to determine accurately the crystal orientation relative to the primary beam. Particularly the dynamical effects are studied in the case of simultaneous multiple diffraction. In the case of two or three wave fields, it is possible to determine FOURIER coefficients of the inner potential of the crystal with good accuracy, using the geometry of the patterns in a fine structure. Even if several wave fields are excited, generally only partial waves of two wave fields contribute to the spots of the single interference.

Auszug

An submikroskopischen Kristallen von MgO werden die durch Interferenzbrechung von Elektronenstrahlen entstehenden Feinstrukturen der LAUE-Punkte untersucht. Bei fester Lage des Präparates werden Reihen von Aufnahmen bei jeweils veränderten Beschleunigungsspannungen der Elektronen hergestellt. Durch diese Methode ist es möglich, die Kristall-Orientierung relativ zum Primärstrahl sehr genau zu bestimmen. Insbesondere werden die dynamischen Effekte bei Mehrfachanregungen studiert. Aus der geometrischen Lage der Flecken in einer Feinstruktur lassen sich beim Zwei- und Dreistrahlen-Fall die FOURIER-Koeffizienten des inneren Kristallpotentials mit guter Genauigkeit bestimmen. Auch wenn mehrere Wellenfelder in einem Kristall angeregt sind, sind im allgemeinen an der einzelnen Interferenz nur Partialwellen von zwei Wellenfeldern beteiligt.

A. Einleitung

Diese Arbeit schließt sich an eine Reihe von Untersuchungen über den Interferenzbrechungseffekt von Elektronenstrahlen an, die früher

* Dissertation D 188, Freie Universität Berlin (1958).

veröffentlicht worden sind¹. Der Effekt kommt in einer Feinstruktur der LAUE-Punkte zum Ausdruck, welche beobachtbar ist, wenn kleine gut ausgebildete Kristallpolyeder mit einem Elektronenbündel von sehr geringem Aperturwinkel durchstrahlt werden. Ein gründliches Studium des Effektes, wie es inzwischen auch von anderen Autoren² in Angriff genommen worden ist, ermöglicht eine direkte, quantitative Prüfung der dynamischen Theorie der Elektroneninterferenzen, da er die unter bestimmten Einfallsbedingungen im Kristall erregten BLOCHSchen Wellenfelder zu analysieren gestattet. Die weitere Verfolgung dieser Möglichkeiten war auch das Hauptziel dieser Arbeit.

Die bisherigen Untersuchungen zeigten ein Ergebnis, welches den Effekt der Interferenzbrechung auch vom Standpunkt der Strukturanalyse interessant machen kann: Es ist danach möglich, allein aus der Geometrie der Feinstrukturen, also ohne Intensitätsmessungen, Strukturfaktoren zu bestimmen. Daneben erhält man Meßwerte für den Elektronenbrechungsindex. Man benötigt dazu, abgesehen von der Kenntnis der Grundzelle und der äußeren Form der Kristalle, keine weiteren Daten, als die Lagen der einzelnen Maxima in den Feinstrukturfiguren. Dieser Auswertung muß allerdings die theoretische Annahme zugrunde gelegt werden, daß es sich um Einfachanregung handelt, d. h. daß von dem einzelnen, durchstrahlten Kristall nur eine Interferenz erscheint. Diese Annahme ist berechtigter Kritik unterworfen, denn bei Elektronenbeugungsaufnahmen beobachtet man häufig, daß mehrere Beugungsreflexe gleichzeitig auftreten. Das ist durch die Stärke der Wechselwirkung begründet. Die Experimente über den Interferenzbrechungseffekt zeigen aber, daß die Feinstruktur eines LAUE-Punktes in der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fälle einen sehr geringen Einfluß von simultanen Mehrfachanregungen erkennen läßt. Mit Sicherheit läßt sich dieser Einfluß durch Anstellung sehr vieler Experimente unter variierten Bedingungen statistisch eliminieren¹.

¹ I: K. MOLIERE und H. NIEHRS, Interferenzbrechung von Elektronenstrahlen I. Z. Physik **137** (1954) 445–462. II: H. J. ALTENHEIN und K. MOLIERE, Interferenzbrechung von Elektronenstrahlen II. Z. Physik **139** (1954) 103–114. III: K. MOLIERE und H. NIEHRS, Interferenzbrechung von Elektronenstrahlen III. Z. Physik **140** (1955) 581–607. — Die hier zitierten Veröffentlichungen werden auch im Text mit I, II und III bezeichnet. Dort finden sich auch weitere Literaturangaben.

² J. M. COWLEY, P. GOODMAN and A. L. G. REES, Crystal structure analysis from fine structure in electron diffraction patterns. Acta Crystallogr. **10** (1957) 19–25.

Zum genaueren Studium des Einflusses von Mehrfachanregungen wurden nun Versuchsreihen nicht mehr an einem statistischen Material, sondern an einzelnen Kristallindividuen durchgeführt. Das Objekt bildeten hierbei wiederum Rauchpartikel von Magnesiumoxyd; die Abmessungen der würfelförmigen Teilchen lagen zwischen 500 und einigen 1000 Å. Bei feststehendem Objekt wurden Aufnahmereihen mit jeweils variierten Beschleunigungsspannungen (30 bis 63 KV) der Elektronen hergestellt. Die Apertur der einfallenden Elektronenstrahlen betrug $1,3 \cdot 10^{-5}$, wie bei den früher beschriebenen Versuchen (vgl. II), deren Technik nicht wesentlich geändert wurde³.

In der vorliegenden Arbeit werden einige Versuchsreihen beschrieben, bei denen schwache Mehrfachanregung vorlag. Bei der angewandten Technik läßt sich die Orientierung eines Kristalls zum einfallenden Strahl mit so guter Genauigkeit bestimmen, daß die simultanen schwachen Interferenzen, welche der Kristall neben der starken Interferenz erzeugt, rechnerisch ermittelt werden können. Bei der Auswertung in bezug auf Strukturpotentiale und das Brechungspotential kann der Einfluß der Nebeninterferenzen nach einem von BETHE⁴ angegebenen Verfahren berücksichtigt werden. Anschließend werden einige Beispiele vorgeführt, bei denen eine simultane Anregung mehrerer starker Interferenzen evident war. Dies ließ sich an Lage und Form der Feinstrukturfiguren erkennen. Die Übereinstimmung mit der dynamischen Theorie ließ sich in allen untersuchten Fällen beweisen. Angefügt ist eine Notiz über die Bestimmung des 200-Strukturfaktors von MgO. Eine solche war früher nur mit Vorgabe eines bestimmten Wertes für das Brechungspotential möglich, was bei der jetzt angewandten Methode nicht mehr erforderlich ist.

B. Theoretische Grundlagen

Wie in den vorhergehenden Veröffentlichungen wählen wir als Maßeinheit für das elektrostatische Potential φ die Beschleunigungsspannung E der einfallenden Elektronen; für alle Längen im gewöhnlichen Raum die DE BROGLIE-Wellenlänge λ ; für alle Wellenvektoren \mathfrak{S} bzw. Translationen \mathfrak{B} des reziproken Gitters die Wellenzahl $1/\lambda$.

³ Zur Vermeidung von Spannungsschwankungen wurde primärseitig dem Hochspannungstransformator eine röhrengeregelte Spannungskonstanthalteinrichtung vorgeschaltet.

⁴ H. BETHE, Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. Ann. Physik 87 (1928) 55–129.

Es handele sich um einen kubischen Kristall mit der Gitterkonstanten a ; seine Form sei der Würfel. Die Einfallrichtung $\tilde{\mathfrak{E}}_0$ der Elektronen im Vakuum sei festgelegt durch ihre Komponenten

$$\beta_{0i} = (\tilde{\mathfrak{E}}_0, \mathfrak{z}_i) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1)$$

nach den inneren Normalen \mathfrak{z}_i der drei Eintrittsflächen unseres Kristalls, die mit den Kristallachsen übereinstimmen.

Um die geometrischen Beziehungen im Zusammenhang mit der kinematischen Interferenztheorie zu definieren, führen wir mit Bezug auf die Interferenz an der Netzebenenschar $g = (g_1 g_2 g_3)$ den „Anregungsfehler“ ϱ_g ein:

$$\varrho_g = -\frac{\lambda}{a} \sum_{i=1}^3 g_i \beta_{0i} - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^2 \sum_{i=1}^3 g_i^2. \quad (2)$$

$\varrho_g = 0$ bedeutet exakte Erfüllung der BRAGGSchen Bedingung. Für kleine Werte von ϱ_g ist diese Größe proportional der Abweichung von dem Einfallswinkel, welcher die BRAGGSche Bedingung erfüllt, und gleich dem Abstand von der Ausbreitungskugel⁵ bis zum Endpunkt des reziproken Gittervektors

$$\mathfrak{B}_g = \frac{\lambda}{a} \sum_{i=1}^3 g_i \mathfrak{z}_i. \quad (3)$$

Das elektrostatische Potential im Kristall wird dargestellt durch

$$\varphi = \sum_g \varphi_g e^{-2\pi i (\mathfrak{B}_g, \mathfrak{R})}. \quad (4)$$

Die Fundamentallösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung mit diesem Potentialansatz sind BLOCHSche Wellenfelder:

$$\psi = e^{-2\pi i (\mathfrak{E}_0, \mathfrak{R})} \sum_{\mathfrak{g}} u_{\mathfrak{g}} e^{-2\pi i (\mathfrak{B}_{\mathfrak{g}}, \mathfrak{R})}. \quad (5)$$

Die Grundgleichungen der dynamischen Theorie, zu welchen dieser Ansatz führt, schreiben wir in der folgenden Form:

$$\begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots (-\chi_{0i}) & \varphi_{-g} & \varphi_h & \cdots \\ \cdots \varphi_g & (2\varrho_g - \chi_{gi}) & \varphi_{g-h} & \cdots \\ \cdots \varphi_h & \varphi_{h-g} & (2\varrho_h - \chi_{hi}) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ u_0 \\ u_g \\ u_h \\ \vdots \end{pmatrix} = 0. \quad (6)$$

⁵ Diese ist bei unserer Normierung mit der Einheitskugel identisch.

Hierin bedeutet

$$\chi_{gi} = \left(2\beta_{0i} + 2g_i \frac{\lambda}{a} + \tau_i \right) \tau_i - \varphi_0 \simeq 2\beta_{0i} \tau_i - \varphi_0, \quad (7)$$

mit

$$\tau_i = (\mathfrak{E}_0 - \tilde{\mathfrak{E}}_0, \mathfrak{H}_i), \quad \text{„Anpassung“}. \quad (8)$$

Bei dieser Schreibweise⁶ ist angenommen, daß die Eintrittsfläche der Elektronen senkrecht zur Kristallachse \mathfrak{H}_i liegt. Es ist berücksichtigt, daß der Wellenvektor \mathfrak{E}_0 der nullten Partialwelle im Wellenfeld die gleiche Tangentialprojektion auf diese Fläche besitzen muß, wie die Einfallsrichtung $\tilde{\mathfrak{E}}_0$.

Im folgenden benutzen wir für (7) den rechts stehenden Näherungsausdruck, in welchem τ_i und $g_i \lambda/a$ gegen β_{0i} vernachlässigt ist. Praktisch kommen nur Wellenfelder mit merklicher Intensität vor, für welche $\tau_i \lesssim \varphi_0 \approx 10^{-4}$ gilt. Ferner ist $\lambda/a \approx 10^{-2}$, und es treten nur Interferenzen mit kleinen g_i auf. Die Näherung ist also im LAUE-Fall dann ausreichend genau, wenn die Elektronen nicht zu flach einfallen ($\beta_{0i} \approx 1$). Die genannte Vereinfachung hat den Vorteil, daß die Größe (7) nicht mehr vom Index i abhängt, und daß man in χ und τ auch den Index i der Eintrittsfläche unterdrücken kann. Denn es handelt sich ja um Wurzeln der Dispersionsgleichung [Lösbarkeitsbedingung des Systems (6)], deren Koeffizienten von der Eintrittsfläche unabhängig sind:

$$\begin{vmatrix} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots (-\chi) & \varphi_{-g} & \varphi_{-h} & \cdots \\ \cdots \varphi_g & (2\varrho_g - \chi) & \varphi_{g-h} & \cdots \\ \cdots \varphi_h & \varphi_{h-g} & (2\varrho_h - \chi) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

Setzt man die durch den Index ν numerierten Wurzeln $\chi^{(\nu)}$ dieser Gleichung in (6) ein, so kann man die Lösungsvektoren von (6) bestimmen und erhält damit die Wellenfelder

$$\psi^{(\nu)} = e^{-2\pi i (\tilde{\mathfrak{E}}_0, \mathfrak{R})} \sum_{\mathfrak{g}} u_{\mathfrak{g}}^{(\nu)} e^{-2\pi i (\mathfrak{E}_0, \mathfrak{R})}. \quad (10)$$

Hierzu pflegt man das unendliche System (6) in der Weise auf einen endlichen Grad zu bringen, daß man die Amplituden aller derjenigen Partialwellen u_m als relativ klein annimmt, für welche die Anregungsfehler ϱ_m groß gegen $\varphi_0 \approx 10^{-4}$ sind. Bleiben bei Vernachlässigung

⁶ Zur Ableitung dieser Formeln vgl. etwa H. NIEHRS und E. H. WAGNER, Die Amplituden der Wellenfelder bei Elektroneninterferenzen im LAUE-Fall. Z. Physik **143** (1955) 285–299.

dieser Amplituden N Zeilen und Spalten der Matrix (6) übrig, so gibt es N Eigenwerte $\chi^{(\nu)}$ ($\nu = 1, 2, \dots, N$). Zu diesen gehören N starke Wellenfelder, deren jedes aus maximal N starken Partialwellen bestehen kann. Man spricht dann von einer $(N-1)$ -fachen Anregung oder vom N -Strahlen-Fall. Nach einem von BETHE⁴ angegebenen Verfahren kann man in besserer Näherung die Mitwirkung der schwach angeregten Partialwellen in den starken Wellenfeldern berücksichtigen. Man gelangt zu dieser Korrektur, indem man in den Diagonalgliedern der Matrix von (6) den Parameter χ neben den „großen“ Anregungsfehlern ϱ_m als vernachlässigbar annimmt; nur in den N Gliedern mit den „kleinen“ Anregungsfehlern $\varrho_0 = 0, \varrho_g, \dots$, bleibt χ stehen. Das System läßt sich dann auf N Gleichungen für die N starken Amplituden u_0, u_g, \dots , reduzieren, in welchen neben den Strukturpotentialen φ_g gewisse Summen über das reziproke Gitter als „Zusatzpotentiale“ auftreten. Anwendungen des Verfahrens zeigen wir weiter unten in einigen Fällen der Einfachanregung.

Hat man einen Eigenwert $\chi^{(\nu)}$ berechnet, so erhält man die Amplitudenverhältnisse des ν -ten Wellenfeldes durch Einsetzen in (6):

$$\frac{u_g^{(\nu)}}{u_0^{(\nu)}} = \frac{D_{g0}^{(\nu)}}{D_{00}^{(\nu)}}. \quad (11)$$

$D_{gg}^{(\nu)}$ bedeutet die Unterdeterminante des g -ten Diagonalgliedes von (9), wo der Eigenwert $\chi^{(\nu)}$ einzusetzen ist.

Ist die Fläche, durch welche die Elektronen den Kristall verlassen, nicht parallel zur Eintrittsfläche, so treten die Partialwellen einzeln, ohne wesentliche Reflexion, ins Vakuum über. Sie sind nachweisbar als die einzelnen Maxima einer Feinstruktur der LAUE-Punkte (Interferenzbrechung). Die Amplituden aller Partialwellen sind durch die Grenzbedingung an der Eintrittsfläche vollständig bestimmt⁷. Machen wir mit den Wellenfelder $\psi^{(\nu)}$, die in geeigneter Weise orthogonalisiert und normiert werden können, den Ansatz

$$\psi = \sum_{\nu} c_{\nu} \psi^{(\nu)}, \quad (12)$$

so ergeben die Grenzbedingungen für die Amplitude der g -ten Partialwelle des ν -ten Wellenfeldes den Ausdruck⁷

$$\psi_g^{(\nu)} = c_{\nu} u_g^{(\nu)} = \frac{u_g^{(\nu)}/u_0^{(\nu)}}{\sum_h |u_h^{(\nu)}/u_0^{(\nu)}|^2} \cdot 8 \quad (13)$$

⁷ Eine ausführliche Diskussion findet sich bei NIEHRS und WAGNER⁶.

⁸ In diesem Ausdruck sind die Faktoren $\left(1 + \frac{\lambda \hbar_z}{a \beta_{0i}}\right)$ bei den Summentermen des Nenners durch 1 ersetzt, was näherungsweise berechtigt ist.

Die Formel bezieht sich auf eine einfallende Vakuumwelle mit der Amplitude 1. — Der zum Indextripel g gehörige LAUE-Reflex kann im N -Strahlen-Fall eine maximal N -fache Aufspaltung zeigen. Die Intensitäten der einzelnen Maxima der Feinstruktur sind je einer Partialwelle $\psi_g^{(v)}$ aus jedem der Wellenfelder $\psi^{(v)}$ zuzuordnen. Ihre Intensitäten können mit den aus (13) folgenden Werten verglichen werden.

Die geometrische Verteilung der einzelnen Maxima einer Feinstrukturfigur, wie sie bei der Durchstrahlung eines würfelförmigen Kristalls entsteht, ist in den früheren Veröffentlichungen¹ (I, II und III) für den Zweistrahlen-Fall ausführlich diskutiert worden. Das wesentliche Ergebnis ist, daß man die Richtungskosinus β_{0i} , die Anregungsfehler ϱ_g , sowie die Eigenwerte $\chi^{(v)}$ der Dispersionsgleichung experimentell bestimmen kann, so daß ein Vergleich mit der Theorie ermöglicht wird.

Wir verweisen auf die Ableitungen in (I) und (III) und stellen die für die Auswertung der Feinstrukturen notwendigen Formeln hier kurz zusammen. Abb. 1 zeigt das Schema eines Feinstruktur-Dreiecks im Zweistrahlen-Fall. Auszumessen sind darin die Größen α_i , A_i , $T_i^{(v)}$ ($i = 1, 2, 3$). Die Richtungskosinus der Normalen $\tilde{\epsilon}_0$ der einfallenden Welle sind

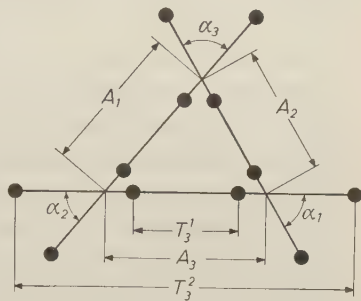


Abb. 1. Schematisches Bild eines Feinstruktur-Dreiecks (Einfachanregung)

$$\beta_{01} = \sqrt{\text{ctg } \alpha_2 \cdot \text{ctg } \alpha_3} - \frac{\lambda}{a} g_1 \quad (14)$$

(und zyklische Vertauschungen). Für den Anregungsfehler gilt

$$|\varrho_g| = \frac{1}{L} \left[\prod_{j=1}^3 \cos \alpha_j \right]^{1/2} \left(\frac{A_i}{\sin \alpha_i} \right)^9 \quad (15)$$

Hierbei ist L die Länge der Beugungskamera.

Zwei Feinstrukturmaxima, die auf derselben Geraden des Feinstruktur-Dreiecks in gleichem Abstand zum Mittelpunkt der Seite liegen, werden durch Beugung an zwei einander diametral gegenüberliegenden, keilförmigen Teilen des Kristallwürfels hervorgerufen. Sie gehören zu einander entsprechenden Wellenfeldern mit dem gleichen Eigenwert $\chi^{(v)}$. Man kann die Eigenwerte $\chi^{(v)}$ aus den Abständen

⁹ Der Strich bedeutet Mittelung über die drei Quotienten $A_i/\sin \alpha_i$.

solcher Fleckenpaare (z. B. $T_3^{(1)}$ und $T_3^{(2)}$ in Abb. 1) experimentell bestimmen. Aus den Ableitungen in (I) und (III) ergibt sich leicht die Formel

$$\chi^{(v)} + \varphi_0 - \varrho_g = \frac{1}{L} \sqrt{\prod_{j=1}^3 \cos \alpha_j} \left(\frac{T_i^{(v)}}{\sin \alpha_i} \right). \quad (16)$$

Im Falle einer Mehrfachanregung können natürlich, wie es auch die Experimente gelegentlich zeigen, mehr als zwei Paare von Flecken auf einer Dreiecksgeraden erscheinen. Jeder der entsprechenden Abstände liefert einen Eigenwert $\chi^{(v)}$.

Aus der Theorie erhält man mit Gl. (9) in einfachen Fällen die Strukturpotentiale $\varphi_0, \varphi_g, \varphi_h, \dots$ als Funktionen der gemessenen Anregungsfehler $\varrho_g, \varrho_h, \dots$ und der aus den Abstandsmessungen folgenden Werte $\chi^{(v)}$ nach Gl. (16). Diese Zusammenhänge sind allerdings nur dann bequem in geschlossener Form anzugeben, wenn erstens die Dispersionsgleichung (9) nur vom 2. Grade in χ ist (d. h. im Falle der Einfachanregung), und wenn zweitens der Einfluß der schwachen Nebenanregungen vernachlässigbar ist.

Wenn letzteres der Fall ist, so kann man übrigens das mittlere Brechungspotential φ_0 sehr leicht aus den Messungen der Größen (16) berechnen, auch bei beliebigem Grade N der Dispersionsgleichung (9). Die Größen

$$q^{(v)} = \frac{1}{L} \sqrt{\prod_{j=1}^3 \cos \alpha_j} \left(\frac{T_i^{(v)}}{\sin \alpha_i} \right) + \varrho_g = \chi^{(v)} + \varphi_0 \quad (17)$$

sind offenbar von den Indextripeln g der ausgemessenen Feinstrukturfiguren unabhängig. Da die Summe der Eigenwerte gleich der Spur der Matrix ist, erhalten wir

$$\varphi_0 = \frac{1}{N} \left[\sum_v q^{(v)} - 2 \sum_h \varrho_h \right]. \quad (18)$$

Die erste Summierung geht über alle N Wellenfeld-Indices, die zweite über die $N-1$ Indextripel der angeregten Interferenzen.

Spiele die schwachen Nebenanregungen eine Rolle, so ist auch für $N=2$ keine voraussetzungsfreie Berechnung von φ_0 und φ_g möglich. Dann liefert nämlich die Lösung der in χ quadratischen Gl. (9) für die Größe (16) den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{E}{L} \sqrt{\prod_{j=1}^3 \cos \alpha_j} \left(\frac{T_i^{(v)}}{\sin \alpha_i} \right) &= \Phi_0 + \frac{1}{2} (\Sigma_{gg} + \Sigma_{00}) \\ \pm \sqrt{\left[E \varrho_g - \frac{1}{2} (\Sigma_{gg} - \Sigma_{00}) \right]^2 + (\Phi_0 - \Sigma_{g0})^2} & \end{aligned} \quad (19)$$

(oberes Vorzeichen: $\nu = 1$, unteres: $\nu = 2$). Hier haben wir für die bequemere, praktische Anwendung der Formel aus der Größe (16) durch Multiplikation mit der Beschleunigungsspannung E eine Potentialgröße hergestellt. Φ_0 und Φ_g sind jetzt die in Volt gemessenen FOURIER-Koeffizienten des Kristallpotentials. Die Symbole Σ_{mn} bedeuten die BETHESchen Zusatzpotentiale:

$$\Sigma_{mn} = \sum'_{h \neq 0, g} \frac{\Phi_{m-h} \Phi_{h-n}}{2 E \varrho_h}. \quad (20)$$

Will man Φ_0 und Φ_g aus (19) bestimmen, so muß man für die Berechnung der Zusatzpotentiale Σ_{mn} mindestens Näherungswerte der in den Zählern der Terme stehenden Strukturpotentiale als bekannt voraussetzen, etwa solche, die aus den HARTREESchen Atomeigenfunktionen ermittelt sind.

C. Experimente über den Einfluß schwacher Nebenanregungen

Interferenzen, welche neben einer starken Interferenz relativ schwach angeregt sind, lassen sich auf photographischen Aufnahmen häufig nicht mit Sicherheit feststellen, da sich bei unserem Verfahren oft die Beugungseffekte verschiedener Kristalle gegenseitig überdecken. Wir haben deshalb versucht, diese Nebeninterferenzen rechnerisch zu ermitteln. Es kam uns darauf an, die Methode der BETHESchen Zusatzpotentiale, Formel (19) und (20), experimentell zu prüfen. Das hatte natürlich nur Aussicht auf Erfolg, wenn die Einstrahlungsrichtung $\tilde{\mathfrak{S}}_0$ relativ zu den Kristallachsen sehr genau bekannt war. Wir benutzten das folgende Verfahren: Bei unveränderter Lage des Präparates wurde eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen E durchgeführt. Falls eine Feinstruktur in einer solchen Reihe durchweg an der entsprechenden Stelle erscheint, so kann man sich leicht davon überzeugen, ob die Kristallstellung unverändert geblieben ist. Führt man nämlich in Gl. (2) an Stelle von λ die Beschleunigungsspannung E ein, so erhält man annähernd eine lineare Beziehung zwischen $E\varrho_g$ und \sqrt{E} . Mit der notwendigen relativistischen Korrektur ergibt sich

$$\varrho_g E' = -\frac{1}{2} B^2 \left(\sum_{i=1}^3 g_i^2 \right) - B \left(\sum_{i=1}^3 g_i \beta_{0i} \right) \sqrt{E'}. \quad (21)$$

Hier ist

$$E' = E (1 + 9,79 \cdot 10^{-7} E), \quad B = 2,918 \text{ Volt}^{1/2};$$

B enthält den Zahlenwert der Gitterkonstanten von MgO , $a = 4,202 \text{ \AA}$. $|\varrho_g|$ läßt sich nach (15) für die einzelne Figur auf Meßgrößen zurückführen. Mit (21) läßt sich dann auch das Vorzeichen von ϱ_g feststellen¹⁰. Ist die Beziehung (21) gut erfüllt, so hat sich die Kristallage nicht geändert. Übrigens kann man mit Gl. (14) prüfen, ob die Richtungskosinus β_{0i} hinreichend übereinstimmen, und geeignete Mittelwerte daraus bilden.

Wegen der großen Belichtungszeiten (5 bis 10 Minuten), konnten nur wenige Aufnahmereihen hergestellt werden, bei denen die genannten Bedingungen erfüllt waren. Wir beschreiben im folgenden einige Beispiele von 220- und 222-Interferenzen mit schwachen Nebenanregungen. Dabei fanden wir, daß sich durch Einführung der BETHESchen Zusatzpotentiale wohl immer eine bessere Übereinstimmung der Meßwerte Φ_g mit den theoretischen Werten¹¹ erreichen läßt. Die Korrektur liegt allerdings in der Regel innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

a) Auswertung der Feinstrukturfiguren $2\bar{2}0/A$

Diese Interferenz war auf 6 Photoplatten gut auszumessen. Jede Aufspaltungsfigur besitzt die für eine Einfachanregung zu fordernden 12 Intensitätsmaxima (Abb. 2). Das Dreieck, das von den drei Feinstrukturgeraden gebildet wird, ist spitzwinklig. Es war offenbar eine der Kristallkanten stärker als die übrigen gegen die Einstrahlungsrichtung \tilde{S}_0 geneigt. Der Anregungsfehler nimmt (entsprechend dem Flächeninhalt der Feinstrukturdreiecke) mit zunehmender Spannung zu. Folglich ist er bei den Figuren c, d, e und f positiv, bei b etwa Null und bei a negativ (das Feinstrukturdreieck steht hier auf dem Kopf!).

Die Auswertung ergab, daß die Kristallstellung unverändert geblieben ist. Dies zeigt die graphische Darstellung (Abb. 3) entsprechend der Gl. (21).

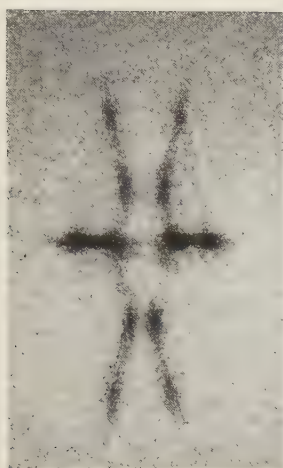
Als Mittelwert der Einstrahlungsrichtung ergab sich bei der Auswertung aller Figuren:

$$\tilde{S}_0 = \beta_{01} \beta_1 + \beta_{02} \beta_2 + \beta_{03} \beta_3 = 0,673 \beta_1 + 0,702 \beta_2 + 0,235 \beta_3.$$

¹⁰ Um eine Interferenz eindeutig zu indizieren, ist es nach III, S. 589 unbedingt notwendig, das Vorzeichen des Anregungsfehlers zu ermitteln, was bei einer einzelnen Aufnahme im Falle der Einfach-Anregung schwer möglich ist.

¹¹ Die unten angegebenen theoretischen Werte sind aus den HARTREESchen Atomeigenfunktionen berechnet, unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektur. Sie stimmen im allgemeinen gut mit den Werten überein, die man aus den Röntgendaten von BRILL, HERMANN und PETERS¹² entnimmt.

¹² R. BRILL, C. HERMANN und CL. PETERS, Röntgenographische FOURIER-Analyse von Magnesiumoxyd. Z. anorg. allg. Chem. **257** (1948) 151–222.



2a

a) $E = 36,50 \text{ kV}$,
 $E_Q = -0,93 \text{ Volt}$



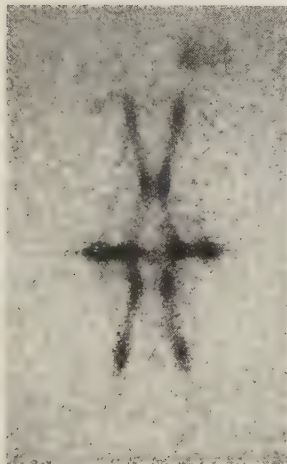
2b

b) $E = 38,50 \text{ kV}$,
 $E_Q = +0,03 \text{ Volt}$



2c

c) $E = 41,84 \text{ kV}$,
 $E_Q = +1,49 \text{ Volt}$



2d

d) $E = 45,28 \text{ kV}$,
 $E_Q = +2,93 \text{ Volt}$



2e

e) $E = 46,32 \text{ kV}$,
 $E_Q = +3,35 \text{ Volt}$



2f

f) $E = 54,37 \text{ kV}$,
 $E_Q = +6,43 \text{ Volt}$

Abb. 2. 60fache Vergrößerung der Feinstrukturdreiecke $2\bar{2}0/A$

Der Fehler der Richtungskosinus ist geringer als $10/100$. Mit diesen Werten wurden nach Gl. (2) die genauen Zahlenwerte für die Anregungsfehler dieser Interferenzen ermittelt (sie sind in Abb. 2 angegeben und entsprechen der in Abb. 3 eingezeichneten Geraden). Außerdem wurde auch mit dieser Gleichung nach allen Mehrfachanregungen $m \neq g$ gesucht. Danach waren nur die beiden Interferenzen $4\bar{4}0$ und $4\bar{2}\bar{8}$ in den BETHESchen Zusatzpotentialen (20) zu berücksichtigen, aber auch deren Werte waren bei allen Aufnahmen kleiner

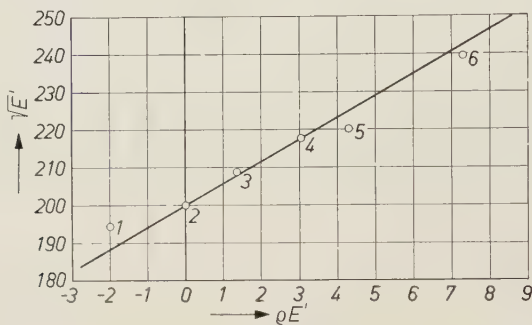


Abb. 3. $E'q$ als Funktion von $\sqrt{E'}$ für die Meßreihe $2\bar{2}0/A$

als 0,3 Volt. Die Strukturpotentiale Φ_0 und Φ_g wurden aus den Aufspaltungsfiguren einzeln, bei Berücksichtigung der Mehrfachanregungen nach Gl. (19) bestimmt. Als Mittelwerte erhielten wir:

$$\left. \begin{array}{ll} \Phi_0 = 14,94 \pm 0,08 & (15,04 \pm 0,09) \\ \Phi_{220} = 5,18 \pm 0,15 & (5,28 \pm 0,17) \end{array} \right\} \text{ Volt.}$$

Die in Klammern angegebenen Werte erhält man bei Vernachlässigung der beiden Mehrfachanregungen. Der Unterschied ist sehr gering. Für Φ_{220} ist der theoretische Wert 5,14 Volt.

b) Auswertung der Feinstrukturfiguren $2\bar{2}0/B$

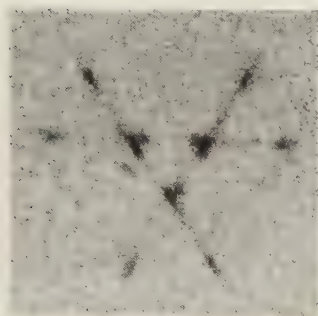
Bei einer weiteren 220 -Interferenz (Abb. 4) blieb die Kristallstellung über vier Belichtungen erhalten (Abb. 5). Die Einstrahlungsrichtung $\tilde{\mathcal{E}}_0$ ergab sich zu:

$$\tilde{\mathcal{E}}_0 = 0,532 \mathfrak{z}_1 + 0,557 \mathfrak{z}_2 + 0,638 \mathfrak{z}_3.$$

Neben der starken Interferenz $2\bar{2}0$ waren simultan noch die vier Interferenzen $0\bar{2}\bar{2}$, $2\bar{4}\bar{2}$, $04\bar{4}$ und $4\bar{2}\bar{2}$ schwach angeregt. Bei Berück-

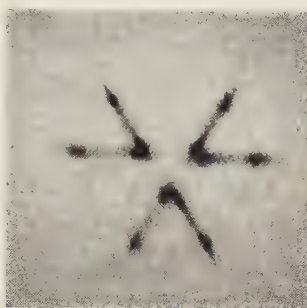
sichtigung dieser Anregungen erhielten wir für die Potentiale Φ_0 und Φ_{220} als Mittelwert:

$$\left. \begin{array}{ll} \Phi_0 = 16,01 \pm 0,20 & (15,85 \pm 0,25) \\ \Phi_{220} = 5,00 \pm 0,28 & (4,85 \pm 0,28) \end{array} \right\} \text{ Volt.}$$



4a

a) $E = 30,77 \text{ kV},$
 $E_0 = -8,41 \text{ Volt}$



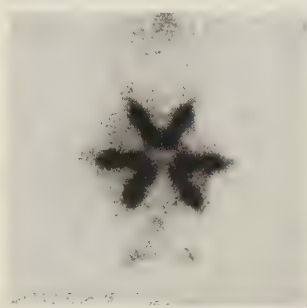
4b

b) $E = 38,50 \text{ kV},$
 $E_0 = -5,47 \text{ Volt}$



4c

c) $E = 46,32 \text{ kV},$
 $E_0 = -2,55 \text{ Volt}$



4d

d) $E = 62,65 \text{ kV},$
 $E_0 = +2,56 \text{ Volt}$

Abb. 4. 60fache Vergrößerung der Feinstrukturdreiecke $2\bar{2}0/B$

c) Auswertung der Feinstrukturfiguren $2\bar{2}\bar{2}$

Bei einer Interferenz $2\bar{2}\bar{2}$ hatte sich die Kristallstellung während der Belichtungen geringfügig geändert, und es war nicht angebracht, eine mittlere Kristallstellung zu berechnen. Die Vorzeichen der Anregungsfehler ließen sich mit Sicherheit festlegen und außerdem an Hand der bestehenden Beziehung

$$E_{0111} = E_{0222} + \frac{3}{2}(\lambda/a)^2$$

nachweisen, daß simultan noch eine $1\bar{1}\bar{1}$ -Interferenz schwach angeregt war (diese ließ sich übrigens auf einigen Photoplatten noch schwach erkennen). Die $1\bar{1}\bar{1}$ -Interferenz konnte ohne Bedenken bei der Auswertung der Interferenz $2\bar{2}\bar{2}$ durch die Zusatzpotentiale berücksichtigt werden. Wir erhielten für Φ_0 und Φ_{222} die Ergebnisse:

$$\left. \begin{array}{ll} \Phi_0 = 14,73 \pm 0,15 & (14,68 \pm 0,16) \\ \Phi_{222} = 3,87 \pm 0,11 & (3,82 \pm 0,11) \end{array} \right\} \text{ Volt.}$$

Der theoretische Wert für Φ_{222} ist 3,92 Volt.

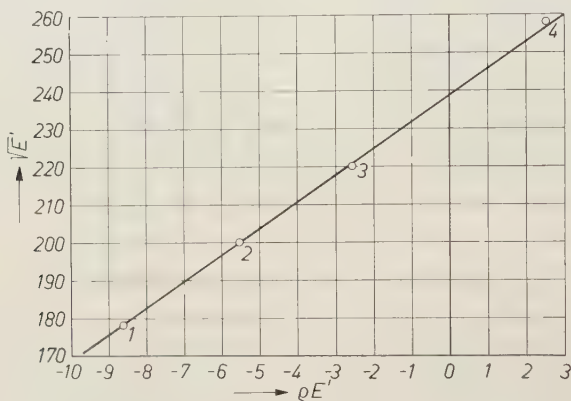


Abb. 5. $\sqrt{E'}$ als Funktion von ρE für die Meßreihe $2\bar{2}0/B$

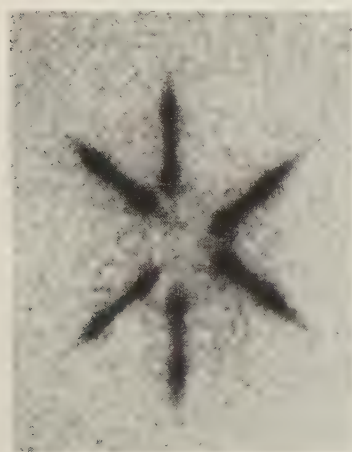
D. Stärkere Nebenanregungen

Im folgenden beschreiben wir zwei Beispiele von Fällen, in welchen die Nebenanregungen stärker waren, so daß sich die entsprechenden Feinstrukturfiguren in den photographischen Aufnahmen deutlich erkennen und ausmessen ließen. Wir haben einerseits die zugehörige, bei diesen Beispielen kubische bzw. biquadratische, Dispersionsgleichung (9) gelöst und die Intensitäten und Lagen der Feinstrukturmaxima berechnet. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Andererseits ließ sich auch hier mit praktisch ausreichender Genauigkeit die Methode der Zusatzpotentiale anwenden, um die Lagen der Feinstrukturmaxima der *stärksten* Interferenz bzw. deren Strukturpotential zu berechnen. Es zeigte sich übrigens, daß in solchen Fällen, in denen *eine* Interferenz besonders stark angeregt ist, alle zugehörigen Feinstrukturfiguren, auch diejenigen der Nebenanregungen, vom Typ der Abb. 1 sind, mit höchstens 12 Interferenzbrechungs-Maxima. Das bedeutet, daß zu jedem Indextriplet nur in höchstens zwei Wellenfeldern starke Partialwellen vorhanden sind. Die

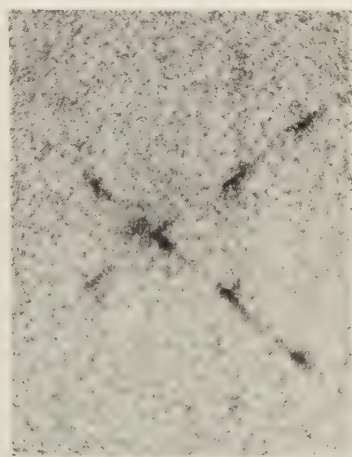
Auswertung einer einzelnen, von einer Nebenanregung hervorgerufenen Feinstrukturfigur mit Gl. (19), also unter Annahme, daß es sich um einen gewöhnlichen Fall von Interferenzdoppelbrechung handelt, führt natürlich zu ganz falschen Werten für den zugehörigen Strukturfaktor. Will man also die Methode der Interferenzbrechung zur Bestimmung von Strukturfaktoren anwenden, so hat man sich unbedingt davon zu überzeugen, daß nicht starke, simultane Anregungen vorliegen. Ohne nähere Analyse kann man das im allgemeinen nicht entscheiden.

a) Zweifachanregung $g = 22\bar{2}$, $f = 11\bar{1}$

Auf einer Beugungsaufnahme, die bei einer Beschleunigungsspannung $E = 36,55$ kV (bzw. Wellenlänge $\lambda = 6,302 \cdot 10^{-10}$ cm) aufgenommen wurde, läßt sich die Zweifachanregung $g = 22\bar{2}$,



6a



6b

a) $g = 22\bar{2}$, $E_{Q_g} = -4,28$ Volt

b) $f = 11\bar{1}$, $E_{Q_f} = +10,20$ Volt

Abb. 6. 60fache Vergrößerung der Feinstrukturdreiecke $g = 22\bar{2}$, $f = 11\bar{1}$
($E = 36,55$ kV)

$f = 11\bar{1}$ nachweisen (Abb. 6). Auf der Photoplatte liegen diese beiden Interferenzen auf einer Geraden, die den Primärfleck schneidet. Die einzelnen Interferenzmaxima lassen sich in beiden Figuren gut erkennen. Die Einstrahlungsrichtung $\tilde{\mathcal{S}}_0$ betrug (es ist zufällig $\beta_{01} = \beta_{02}$):

$$\tilde{\mathcal{S}}_0 = 0,394 \beta_{01} + 0,394 \beta_{02} + 0,828 \beta_{03};$$

damit besitzen die Anregungsfehler der beiden Interferenzen die Werte:

$$E_{0_{11\bar{1}}} = 10,20 \text{ bzw. } E_{0_{22\bar{2}}} = -4,28 \text{ Volt.}$$

Für die obige Einstrahlungsrichtung $\tilde{\xi}_0$ und Beschleunigungsspannung E erhält man aus der Dispersionsgleichung (9) die Eigenwerte¹³:

$$E\chi^{(1)} = 1,38 (1,15); E\chi^{(2)} = -10,08 (-10,30); E\chi^{(3)} = 20,54 (20,99) \text{ Volt.}$$

Hier sind (in Klammern) die nach Gl. (16) aus den Abständen der Flecken bestimmten Werte für $E\chi^{(v)}$ mit hinzugefügt. Nach (18) ergab sich:

$$\Phi_0 = 17,88 \text{ Volt.}$$

Außerdem wurden nach (11) und (13) die Amplituden der LAUE-Strahlen $\psi_f^{(v)}$ bzw. $\psi_g^{(v)}$ ($v = 1, 2, 3$), bei Verwendung der theoretischen Werte für $\chi^{(v)}$ berechnet:

$$\begin{aligned} \psi_g^{(1)} &= 0,33; & \psi_g^{(2)} &= -0,33; & \psi_g^{(3)} &= 0,00; \\ \psi_f^{(1)} &= -0,08; & \psi_f^{(2)} &= 0,01; & \psi_f^{(3)} &= 0,07. \end{aligned}$$

Somit tritt nach den aus der Theorie berechneten Amplituden bei der Interferenz $g = 22\bar{2}$ das dritte Wellenfeld mit dem Eigenwert $E\chi^{(3)} = 20,54$ überhaupt nicht auf, und entsprechend fehlt bei der Interferenz $f = 11\bar{1}$ das zweite Wellenfeld mit dem Eigenwert $E\chi^{(2)} = -10,08$. Bei beiden gemeinsam kann jedoch das erste Wellenfeld ($E\chi^{(1)} = 1,38$) nachgewiesen werden. Dies stimmt, wie die Auswertung der Aufspaltungsfiguren zeigt, mit dem Experiment überein.

Im Falle der Zweifachanregung kann man übrigens aus der Dispersionsgleichung (9) durch Einsetzen der experimentell bestimmten Werte von $\chi^{(v)}$ die Zahlenwerte der Strukturpotentiale ermitteln. Wir erhielten auf diese Weise für die hier in Frage kommenden Strukturpotentiale Φ_{111} und Φ_{222} :

$$\Phi_{111} = 1,92 \quad \text{und} \quad \Phi_{222} = 3,94 \text{ Volt.}$$

Die von BRILL, HERMANN und PETERS¹² aus Röntgendaten erhaltenen Werte sind:

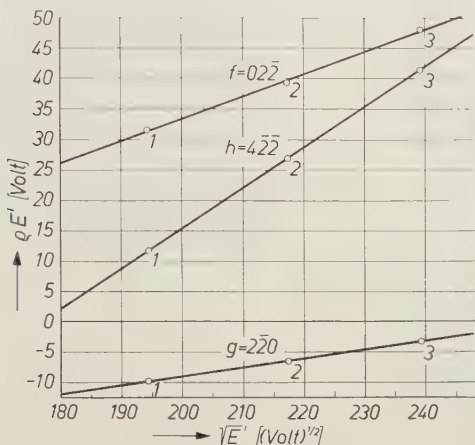
$$\Phi_{111} = 2,14 \quad \text{und} \quad \Phi_{222} = 3,90 \text{ Volt.}$$

Aus der HARTREE-Verteilung berechnet man $\Phi_{111} = 1,20$ Volt, einen Wert, der nach den obigen Messungen zu niedrig zu liegen scheint.

¹³ Zur Lösung der Dispersionsgleichung sind für die Strukturpotentiale die theoretischen Werte $\Phi_{111} = 1,20$ bzw. $\Phi_{222} = 3,92$ Volt verwendet.

b) Dreifachanregung $g = 2\bar{2}0$, $f = 0\bar{2}\bar{2}$, $h = 4\bar{2}\bar{2}$

Eine weiterhin untersuchte Dreifachanregung $g = 2\bar{2}0$, $f = 0\bar{2}\bar{2}$, $h = 4\bar{2}\bar{2}$, war dreimal mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen aufgenommen worden. Die Kristallstellung blieb, wie Abb. 7 zeigt, unverändert. In Abb. 8 sind die bei der Spannung $E = 36,50$ kV aufgenommenen Interferenzen abgebildet, und Abb. 9 zeigt deren gegenseitige Lage auf den DEBYE-SCHERRER-Ringen.

Abb. 7. $E'_{02\bar{2}0}$, $E'_{0\bar{2}\bar{2}}$ und $E'_{4\bar{2}\bar{2}}$ als Funktion von $\sqrt{E'}$

Für die Anregungsfehler aller drei Interferenzen gilt die Beziehung:

$$2 E_{02\bar{2}0} + E_{0\bar{2}\bar{2}} = E_{4\bar{2}\bar{2}}.$$

Ihre in Volt gemessenen Werte betragen bei den drei Aufnahmen:

Nr.	E (kV)	$E_{02\bar{2}0}$	$E_{0\bar{2}\bar{2}}$	$E_{4\bar{2}\bar{2}}$
1	36,50	— 9,61	+ 30,54	+ 11,32
2	45,28	— 6,39	+ 37,45	+ 24,67
3	54,37	— 3,36	+ 45,94	+ 39,22

Aus allen drei Aufnahmen getrennt wurde für $\tilde{\epsilon}_0$ der gleiche Wert gemessen¹⁴:

$$\tilde{\epsilon}_0 = 0,543 \beta_1 + 0,564 \beta_2 + 0,623 \beta_3.$$

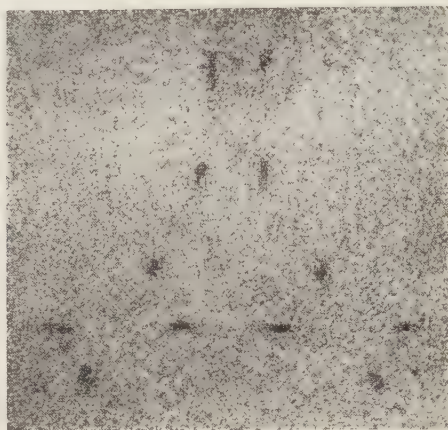
¹⁴ Geringe Abweichungen zeigen sich erst bei der vierten Dezimale.

Wir sehen, daß bei allen drei Aufnahmen die Interferenz $g = 2\bar{2}0$ wesentlich stärker angeregt war, als die beiden übrigen Interferenzen $f = 02\bar{2}$, $h = 4\bar{2}\bar{2}$. Es ist zunächst sehr erstaunlich, daß diese beiden



8a

a) $g = 2\bar{2}0$, $E_{Q_g} = -9,61$ V



8b

b) $f = 02\bar{2}$, $E_{Q_f} = 30,54$ V



8c

c) $h = 4\bar{2}\bar{2}$, $E_{Q_h} = 11,32$ V

Abb. 8. Feinstrukturfiguren der Vierfachanregung. Vergrößerung: 60fach
($E = 36,50$ kV)

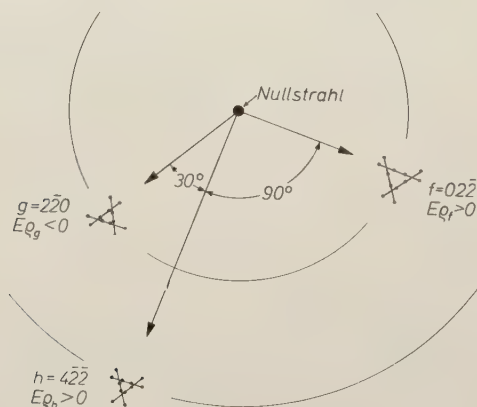


Abb. 5. Lage der Interferenzen $g = 2\bar{2}0$, $f = 02\bar{2}$ und $h = 4\bar{2}\bar{2}$ auf den DEBYE-SCHERRER-Ringen

Interferenzen überhaupt noch beobachtet werden konnten. Dies gilt insbesondere für die Aufnahmen 2 und 3. Bei letzteren sind diese auf den Photoplatten allerdings auch nur noch schwach zu erkennen und für eine Reproduktion ungeeignet. Die Intensitätsmaxima ließen sich bei allen Figuren deutlich festlegen. Bei jeder der Figuren konnten nur

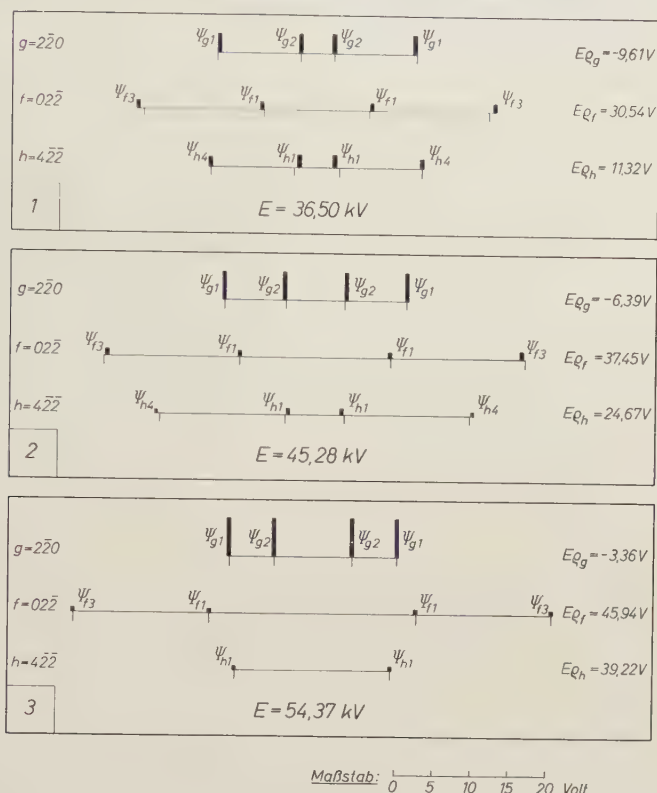


Abb. 10. Amplituden und Lagen der Maxima auf den Feinstrukturgeraden der Interferenzen der Abb. 9. Erklärung im Text

Intensitätsmaxima festgestellt werden, die jeweils von zwei Wellenfeldern herrühren. Die Aufnahme 3 zeigt bei der Interferenz $4\bar{2}\bar{2}$ sogar nur noch Intensitätsmaxima, die von einem Wellenfeld erzeugt sind. Hier besteht die gesamte Aufspaltungsfigur nur noch aus 6 Flecken!

Für alle drei Aufnahmen getrennt wurde die Dispersionsgleichung (9) gelöst¹⁵ und mit den daraus berechneten Eigenwerten $\chi^{(\nu)}$ ($\nu = 1, 2, 3, 4$) die „Voltabstände“ (16) und die Amplituden der Partialwellen

¹⁵ Die hier verwendeten theoretischen Strukturpotentiale haben die Werte:

$$\Phi_{220} = 5,14, \quad \Phi_{422} = 2,23, \quad \Phi_{440} = 1,70 \text{ Volt.}$$

berechnet. In Abb. 10 sind die Lagen der Flecken im Voltmaßstab für alle Interferenzfiguren aufgezeichnet. Die auf den Geraden nach unten zeigenden schwachen Striche geben die aus den Aufspaltungsfiguren gemessenen Lagen an, während die nach oben zeigenden starken Linien die nach der Theorie berechneten Lagen bezeichnen. Deren Höhe ist gleichzeitig ein relatives Maß für die nach der Theorie erhaltenen Amplituden der LAUE-Strahlen. Es ergibt also auch die Theorie, daß bei der Aufnahme 3 die Interferenz $4\bar{2}\bar{2}$ nur noch Intensitätsmaxima von einem Wellenfeld besitzt. Auch sonst stimmen die hier angegebenen Beträge der Amplituden qualitativ mit unseren Beobachtungen überein.

Aus allen drei Aufnahmen wurde auch hier nach (18) das Brechungspotential Φ_0 bestimmt. Wir erhielten als Mittelwert aus allen drei Aufnahmen:

$$\Phi_0 = 16,14 \text{ Volt.}$$

Außerdem wurde aus der Interferenz $2\bar{2}0$ bei allen drei Aufnahmen das Strukturpotential Φ_{220} und das Brechungspotential Φ_0 nach Gl. (19) bestimmt, wobei die Interferenzen $0\bar{2}\bar{2}$ und $4\bar{2}\bar{2}$ durch die BETHESchen Zusatzpotentiale (20) berücksichtigt wurden. Wir erhielten als Mittelwerte:

$$\Phi_0 = 16,37, \quad \Phi_{220} = 5,21 \text{ Volt.}$$

Der Wert für Φ_0 stimmt mit dem oben angegebenen gut überein und auch der Wert für Φ_{220} mit dem aus früheren Messungen erhaltenen.

E. Auswertungsverfahren für Interferenzen $h00$

Bei einer Interferenz $h00$ liegen die Feinstrukturmaxima bekanntlich auf einer einzigen tangential zum DEBYE-SCHERRER-Ring verlaufenden Geraden. Für die Ermittlung der Kristallstellung und der Strukturpotentiale nach der Methode des Abschnitts B reichen die aus einer einzelnen Aufnahme zu entnehmenden Meßgrößen offenbar nicht aus. Bei einer Aufnahmeserie mit verschiedenen Spannungen erweist sich aber eine Auswertung dann als möglich, wenn in den einzelnen Aufnahmen der „Stachelpunkt“ sichtbar ist. Es handelt sich dabei um dasjenige Maximum, welches von der Beugung in einem planparallel begrenzten Teil des Kristalls herrührt (siehe I, S. 456).

Abb. 11 zeigt eine 200-Figur, bei der offenbar Einfachanregung vorliegt, und Abb. 12 das entsprechende Schema. Darin sind die beiden äußeren Fleckenpaare die von der Interferenzbrechung herrührenden Maxima. Ihr Schwerpunkt (Mittelpunkt der Feinstrukturgeraden) ist mit S bezeichnet. Der unsymmetrisch gelegene fünfte

Punkt ist der Stachelpunkt. Die auszumessenden Abstände ($T^{(1)}$, $T^{(2)}$ und $\frac{1}{2}A$) sind in der Figur angegeben.

$T^{(1)}$ bzw. $T^{(2)}$ ist dem Ausdruck (19) proportional, A der Größe $\varrho_{h00} E$. Der Proportionalitätsfaktor ist $\approx \frac{L}{E} (\beta_{02}\beta_{03})^{-1}$, wie sich aus geometrischen Überlegungen leicht bestätigen läßt. Mit Gl. (2) stellt man, ähnlich wie bei Gl. (21), die Abhängigkeit der Größe A von der Spannung E zweckmäßig in folgender Weise dar:

$$AE' = -\frac{L}{\beta_{02}\beta_{03}} \left\{ \frac{1}{2} B^2 h^2 + B h \beta_{01} \sqrt{E'} \right\} \quad (22)$$

mit den unter Gl. (21) erklärten Abkürzungen E' und B .

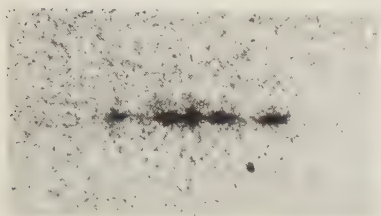


Abb. 11. 60fache Vergrößerung einer 200-Figur

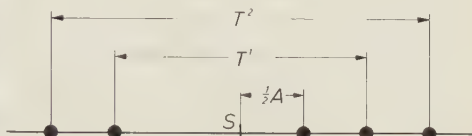


Abb. 12. Schematisches Bild einer $h00$ -Figur

Die entsprechende Darstellung der Meßwerte A für eine Serie von 6 Aufnahmen einer 200-Interferenz ist in Abb. 13 wiedergegeben. Mit der GAUSSSchen Methode ließ sich die der Gl. (22) entsprechende Gerade ermitteln und aus den Bestimmungsstücken konnten die Richtungskosinus β_{0i} berechnet werden. Es ergab sich:

$$\tilde{\epsilon}_0 = 0,014 \beta_{01} + 0,285 \beta_{02} + 0,975 \beta_{03}.$$

Hier reicht allerdings die Genauigkeit nicht aus, um auf Mehrfchanregungen zu prüfen. Die Werte Φ_0 und Φ_{200} wurden somit ohne deren Berücksichtigung berechnet. Als Mittelwert ergab die Messung:

$$\Phi_0 = 14,96 \pm 0,18,$$

$$\Phi_{200} = 7,57 \pm 0,11 \text{ Volt}.$$

Der theoretische Wert beträgt für Φ_{200} 7,77 Volt und stimmt mit dem aus Röntgendaten ermittelten überein. Der hier gemessene Wert liegt dagegen etwas zu niedrig. Es ist möglich, daß dies auf

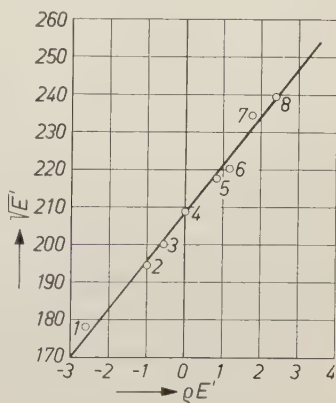


Abb. 13. $E'q$ als Funktion von $\sqrt{E'}$ für die Meßreihe 200

Mehrfachanregungen zurückzuführen ist, welche ja hier unberücksichtigt blieben.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Es wurde ein Verfahren angegeben, mit dem man an einzelnen, submikroskopischen Kristallen durch Ausmessung der Lagen der Elektronenbeugungsmaxima in den durch Interferenzbrechung entstehenden Feinstrukturfiguren der LAUE-Punkte Strukturfaktoren und mittlere Potentiale mit guter Genauigkeit bestimmen kann. Hierzu werden Reihen von Aufnahmen mit verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten bei feststehendem Kristall durchgeführt. Die Methode setzt voraus, daß die Richtung und Energie der einfallenden Elektronen stets so beschaffen ist, daß nur eine Interferenz stark angeregt ist.

2. Der Einfluß schwacher Nebenanregungen läßt sich mit einem von BETHE angegebenen Näherungsverfahren rechnerisch berücksichtigen. Das führt bei der Auswertung von Strukturfaktoren zu einer besseren Annäherung an die theoretischen Werte. Numerisch ist diese Korrektur allerdings in den meisten Fällen nicht sehr wesentlich, selbst wenn die Intensitäten der Nebeninterferenzen 10% derjenigen der Hauptinterferenz betragen. Sind die Intensitäten mehrerer, gleichzeitig angeregter Interferenzen von gleicher Größenordnung, so ist das Verfahren nicht anwendbar.

3. In einigen Fällen von starker, simultaner Anregung mehrerer Interferenzen wurden die experimentell gefundenen Feinstrukturfiguren mit den Berechnungen nach der dynamischen Theorie verglichen; es wurde gute Übereinstimmung festgestellt. Es zeigte sich, daß im allgemeinen an der einzelnen Interferenz praktisch nur Partialwellen aus zwei Wellenfeldern beteiligt sind; nur bei ganz speziellen Einstrahlungsrichtungen treten in der Feinstruktur des einzelnen LAUE-Punktes mehr als zwei Wellenfelder auf. Auswertungen von mittleren Potentialen lassen sich immer, Auswertungen von Strukturfaktoren nur im Zwei- oder Drei-Strahl-Fall durchführen.

4. Die von uns gemessenen Werte der Strukturfaktoren von Magnesiumoxyd stimmen gut mit den aus Röntgenmessungen berechneten Werten überein. Die Meßwerte des mittleren Potentials zeigten starke Schwankungen von Kristall zu Kristall (15 bis 18 V). Diese Meßgröße scheint stark von der speziellen Oberflächen-Beschaffenheit des einzelnen Kristalls abzuhängen, wie es auch früher schon in einigen Fällen festzustellen war¹.

Kationenverteilung und Strukturbeziehungen in Mg-Al-Spinellen

Von H. JAGODZINSKI und H. SAALFELD

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. Oktober 1957)

Abstract

One natural and three synthetic spinels (molar ratios $Mg:Al_2O_3$ of 1:1, 1:2, 1:3.5) have been investigated by the FOURIER method. Natural spinel approximates the 'normal spinel structure' although quite a few of faults are present; synthetic samples show even more deviations when compared with the normal spinel structure. Cation vacancies of samples rich in Al_2O_3 are predominantly located at the sites of Al . All crystals here investigated did not strictly obey the symmetry rules of the space group $Fd\bar{3}m(O_h^7)$. It is suggested, therefore, that the spinels consist of twinned crystallites of lower symmetry.

Auszug

Ein natürlicher und drei synthetische Spinelle mit einem molaren Verhältnis von $MgO:Al_2O_3$ wie 1:1, 1:2, 1:3,5 wurden mit Hilfe von genauen FOURIER-Synthesen analysiert. Während der natürliche Spinell der Normal-Struktur nahe steht, aber doch noch eine nicht unbeträchtliche Zahl von Baufehlern besitzt, dürften die synthetischen Glieder durch beträchtliche Abweichungen von der Normalstruktur gekennzeichnet sein. Die tonerdereichen synthetischen Spinelle haben Kationenleerstellen vornehmlich in der Al-Punktlage. Alle hier untersuchten Spinelle genügen nicht streng den Bedingungen der Raumgruppe $Fd\bar{3}m(O_h^7)$. Es wird daher vermutet, daß sich die Spinelle aus polysynthetisch verzwilligten Kriställchen niedrigerer Symmetrie zusammensetzen.

1. Problemstellung

Die Spinellstruktur wird nach BRAGG¹ der Raumgruppe $Fd\bar{3}m(O_h^7)$ zugeordnet. Die Anionen besetzen die 32zählige Punktlage ($|xxx|$) (mit $x \sim \frac{1}{4}$, bezogen auf das Zentrum als Ursprung), während sich die Kationen auf die beiden Punktlagen ohne Freiheitsgrad, nämlich ($|000|$) (16zählig) und ($|\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}|$) (8zählig) verteilen. Der Parameter x für die O-Ionen des Mg-Al-Spinells ($Mg_8Al_{16}O_{32}$) wurde von MACHATSCHKI² auf

¹ W. H. BRAGG, The structure of the spinel group of crystals. Phil. Mag. **30** (1915) 305–315.

² F. MACHATSCHKI, Zur Spinellstruktur. Z. Kristallogr. **80** (1931) 416–427.

den Wert 0,235 verbessert. BARTH und POSNJAK³ fanden unabhängig davon den gleichen Wert für x , diskutierten dabei aber auch eine andere Anordnungsmöglichkeit $\text{Al}_8(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_{16}\text{O}_{32}$ bzw. intermediäre Anordnungen zwischen den beiden Endgliedern: Normal- und Invers-Spinell. Sowohl Normal- und Invers-Struktur, als auch intermediäre Anordnungen, wurden bei den zahlreichen chemischen Verbindungen mit Spinellstruktur beobachtet. Die Frage nach der genauen Kationenverteilung kann aber erst durch eine recht genaue Intensitätsdiskussion der Röntgenreflexionen beantwortet werden. Für den Mg-Al-Spinell schien eine Entscheidung wegen des nahezu gleichen Streuvermögens von Mg^{2+} und Al^{3+} für Röntgenstrahlen ausgeschlossen. Erst BACON⁴ konnte mit Hilfe von Neutronenbeugung zeigen, daß die Kationenverteilung MgAl_2O_4 dem Normalspinell nahekommt. Schon in verschiedenen Arbeiten ist die Kationenverteilung der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; insbesondere sind an dieser Stelle wohl die Arbeiten von VERVEY⁵, DE BOER⁶, ROMELIJN und Mitarbeiter^{7,8} zu nennen. Naturgemäß ist die Kationenverteilung als eine Funktion der Temperatur zu erwarten, wie HOLSER⁹ an Ferriten zeigen konnte. CALLEN, HARRISON und KRIESSMANN¹⁰ haben die Kationenverteilung als Funktion der Temperaturen an Eisenspinellen berechnet und bei Mg-Ferriten die Theorie mit dem Experiment verglichen¹¹.

³ T. W. F. BARTH and E. POSNJAK, Spinel structures with and without variate atom equipoints. *J. Wash. Acad. Sci.* **21** (1931) 255–258.

⁴ G. E. BACON, A neutron-diffraction study of magnesium aluminium oxide. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 684–686.

⁵ E. J. W. VERVEY and E. L. HEILMANN, Physical properties and cation arrangements of oxides with spinel structure. I. Cation arrangements in spinels. *J. Chem. Physics* **15** (1947) 174–180.

⁶ F. DE BOER, J. H. VAN SANTEN and E. J. W. VERVEY, Electrostatic contribution to the lattice energy of some ordered spinels. *J. Chem. Physics* **18** (1950) 1032–1034.

⁷ F. C. ROMELIJN, Physical and crystallographical properties of some spinels. *Philips Res. Rep.* **8** (1953) 304–342.

⁸ E. J. W. VERVEY, P. B. BRAUN, E. W. GORTNER, F. C. ROMELIJN und J. H. VAN SANTEN, Die Verteilung der Metallionen im Spinellgitter und deren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften. *Z. physik. Chem.* **198** (1951) 6–22.

⁹ W. T. HOLSER, Proposed structure of certain spinels at high temperature. *J. Chem. Physics* **23** (1955) 764.

¹⁰ H. CALLEN, S. E. HARRISON and C. S. KRIESSMANN, Cation distributions in ferrosinels. *Physic. Rev.* **103** (1956) 851–856.

¹¹ C. J. KRIESSMANN and S. E. HARRISON, Cation distribution in ferrosinels — Mg-Mn-ferrites. *Physic. Rev.* **103** (1956) 857–860.

Für die tonerdereichen Mg-Al-Spinelle ist jedoch noch nichts Genaues über die Kationenverteilung bekannt, obwohl RANKIN u. MERWIN¹² gezeigt haben, daß ein beträchtlicher Überschuß an Tonerde aufgenommen werden kann. HÄGG¹³ und SÖDERHOLM¹⁴ zeigten durch Dichtemessungen, daß nicht ein Anionen-Überschuß, sondern ein Kationen-Unterschluß im Gitter vorliegt. Es handelt sich also bei den Mischkristallen (Spinell — Al_2O_3) um Kristalle mit lückenhafter Besetzung der beiden Kationenpunktlagen. Es ist das Ziel unserer Untersuchung, auch für Mg-Al-Spinelle eindeutige Aussagen über die Kationenverteilung, insbesondere als Funktion ihres Tonerdegehalts, zu machen. Daneben interessiert natürlich auch die Verzerrung des Gitters. Da wir unsere Proben immer nur bei Zimmertemperatur untersucht haben, kann allerdings über die Kationenverteilung als Funktion der Temperatur noch nichts ausgesagt werden. Unsere Ergebnisse wurden röntgenographisch erzielt.

2. Experimentelle Durchführung

Es wurden nach dem VERNEUIL-Verfahren hergestellte Einkristalle¹⁵ (zum Vergleich auch ein natürlicher Kristall von Burma) untersucht. Die molaren Mischungsverhältnisse $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ betragen für die synthetischen Kristalle 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3,5. Von den Kristallen wurden (unter Verwendung eines Quarzmonochromators) streng monochromatische WEISSENBERG-Aufnahmen (Mo-Strahlung) der Zone [110] hergestellt. Die Reflexe sind einzeln photometriert worden, wobei jedes (*hhl*) entsprechend seiner Lage in der Zone [110] drei- bis viermal vermessen wurde. Da die Intensitäten der schwachen und der starken Interferenzen möglichst genau bestimmt werden sollten, wurden Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit verwendet. Um die mühsame Auswertung aller integralen Intensitäten zu erleichtern, haben wir nur das Kurvenprofil einiger Interferenzen mit verschiedenen Glanzwinkeln genau ausgemessen. Die Intensitätskurve wurde dazu auf Millimeterpapier

¹² G. A. RANKIN und H. E. MERWIN, Das ternäre System: Calciumoxyd—Aluminiumoxyd—Magnesiumoxyd. Z. anorg. allg. Chem. **96** (1916) 291—316.

¹³ F. RINNE, Morphologische und physikalisch-chemische Untersuchungen an synthetischen Spinellen als Beispiel unstöchiometrisch zusammengesetzter Stoffe. N. Jb. Mineral. (A) Beil.-Bd. **58** (1928) 43—108.

¹⁴ G. HÄGG und G. SÖDERHOLM, Die Kristallstrukturen von Mg-Al-Spinellen mit Al_2O_3 -Überschuß und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Z. physik. Chem. B **29** (1935) 88—94.

¹⁵ Herrn Prof. Dr. EPPLER, Wiedes Carbid-Werk, Freyung v. W. danken wir herzlich für die Herstellung der Kristalle.

aufgetragen, ausgeschnitten und die integrale Reflex-Intensität durch Wägung der Flächeninhalte ermittelt. Trägt man den Quotienten: Interferenzhöhe/Flächeninhalt als Funktion des Glanzwinkels auf, so erhält man eine Eichkurve für die Integralintensität der Reflexe als Funktion des Glanzwinkels θ . Dieses Verfahren ist für die Verwendung von fokussierenden Monochromatoren sehr zweckmäßig, weil die Reflexe etwa rechteckig verbreitert werden, wenn man den Fokus auf den Kristall legt. Man berücksichtigt auf diese Weise die Interferenzverbreiterung durch die beginnende α_1/α_2 -Aufspaltung und braucht dann nur die Interferenzhöhen zu messen. Die Intensitätswerte sind durch Polarisations- und LORENTZFaktor dividiert worden. Der Berechnung des Polarisationsfaktors lag die Formel von AZAROFF¹⁶ für Einkristallaufnahmen mit Quarzmonochromator zugrunde:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}$$

θ = Glanzwinkel, α = Monochromatorwinkel.

Wegen der Verwendung von Mo-Strahlung und kleiner, nahezu kugelförmiger Kristalle, liegen eventuelle Absorptionskorrekturen sicher unter 10%. Die Wurzelwerte der korrigierten Intensitäten ergaben die Strukturamplituden. Ausgehend von der bisherigen Strukturvorstellung des Mg-Al-Spinells wurden dann die Vorzeichen der Strukturfaktoren berechnet (Koordinatenursprung im Symmetriezentrum). Diese Berechnungen erfolgten mit mehreren Parameterwerten der O-Ionen und verschiedenen Kationenbesetzungen, um den Verlauf der Vorzeichen erkennen und eventuelle Vorzeichenwechsel berücksichtigen zu können. Es zeigte sich, daß die Vorzeichen der starken Interferenzen überhaupt nicht verändert werden und nur bei einigen schwächeren Reflexen ein Vorzeichenwechsel möglich ist. Ein dadurch bedingter eventueller Fehler ist aber gering, da die schwachen Interferenzen bei der FOURIERSynthese nur eine untergeordnete Rolle spielen. Zur Ermittlung der Elektronendichte-Verteilung (projiziert in Richtung [110]) ist der von HOPPE und PANNKE¹⁷ konstruierte FOURIER-Synthetisator verwendet worden. Die nach Gitterstäben geordneten und normierten Strukturfaktoren wurden, getrennt nach

¹⁶ L. V. AZAROFF, Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation. *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 701–704.

¹⁷ W. HOPPE und K. PANNKE, Eine mechanische Analogierechenmaschine für die ein- und mehrdimensionale FOURIER-Synthese und -Analyse. *Z. Kristallogr.* **107** (1956) 451–463.

sin- und cos-Werten, in die Maschine gegeben und die Summationen automatisch durchgeführt. Mit etwa 90 Strukturamplituden und 48 Stützpunkten für die Zelle mit halbierten Kantenlängen benötigt man für die zweidimensionale Synthese 3–4 Stunden. Die relativen Elektronendichten wurden schließlich auf absolute Werte umgerechnet und aufgetragen.

3. Anwendbarkeit der FOURIER-Methode

Wir behandeln hier u. a. den Fall eines Mischkristalls, bei dem vermutlich ein Unterschub an Kationen vorliegt¹⁴. Daneben muß aber auch damit gerechnet werden, daß die Mg-Punktlage des Spinells in statistischer Weise mit zweiwertigem Mg^{2+} oder dreiwertigem Al^{3+} besetzt ist. Beide Arten von Fehlstellen führen zu Verzerrungen ihrer unmittelbaren Umgebung. Damit ist aber die für die FOURIER-Analyse geforderte Zentrosymmetrie nicht mehr erfüllt, denn es werden durch diese lokalen Störungen bekanntlich auch die integralen Intensitäten der scharfen Reflexe reduziert¹⁸. Es fragt sich also, ob in diesem Fall die Verwendung der Integral-Intensitäten unter Annahme einer zentrosymmetrischen Struktur (reelle Strukturamplituden) noch einen Sinn hat, und welche Modifizierung der FOURIER-Synthese hier, im Vergleich zum Idealkristall, zu erwarten ist. Wegen der schwer übersichtbaren Verzerrungen eines dreidimensionalen Gitters wollen wir das grundsätzliche Ergebnis an einem vereinfachten eindimensionalen Modell erläutern:

Abb. 1a zeigt das eindimensionale Modell eines „Kristalls“ mit alternierender Anordnung der beiden gleichhäufigen Atomarten A (geschlossene Kreise) und B (durchkreuzte Kreise).

$\bigcirc = A \quad \oplus = B$



Abb. 1a. Eindimensionales Modell eines Kristalls aus A- und B-Atomen



Abb. 1b. Zu 1a analoges Modell mit Verschiebung der B-Atome um $\pm \Delta$

Abb. 1b veranschaulicht nun eine gegenüber Abb. 1a dadurch veränderte Struktur, daß die eine der beiden Atomarten (B) gelegentlich im Sinne einer lokalen Störung der Zentrosymmetrie (um $\pm \Delta$)

¹⁸ H. JAGODZINSKI, Scharfe und diffuse Röntgenstrahlinterferenzen bei der Alterungshärtung. Z. Metallkunde **46** (1955) 491–499.

verschoben ist. Da aber der ungestörte Wirtkristall (Abb. 1a) die Zentrosymmetrie besitzt, müssen diese Verschiebungs-Baufehler mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch im zentrosymmetrischen Sinne ($-\Delta$) auftreten. Unser Modell der Abb. 1b erfüllt also die Zentrosymmetrie nur noch im statistischen Sinne. Nennen wir nun w (bzw. $1-w$) die *a priori*-Wahrscheinlichkeit, ein verschobenes (bzw. unverschobenes) B -Atom zu finden, und ist Δ der für alle verschobenen Atome gleiche Verschiebungsbetrag, so hat die Wahrscheinlichkeit, ein um $+\Delta$ (oder um $-\Delta$) verschobenes B -Atom zu finden, den Wert $w/2$.

Wir bilden nun rein schematisch die gefalteten Funktionen (PATTERSON-Projektionen) der Abb. 1a und 1b. Abb. 1a liefert für die Faltung ein analoges Bild (vgl. Abb. 2a), mit dem Unterschied, daß

$$\bullet = f_A^2 + f_B^2 \quad \circ = 2f_A f_B$$



Abb. 2a. Darstellung der aus Abb. 1a durch Faltung erhaltenen Funktion

$$\bullet = \left[(1-w)^2 + \frac{w^2}{2}\right] f_A^2 + f_B^2 \quad \circ = (1-w)w \cdot f_A f_B \quad \circ = \frac{w^2}{4} f_B^2 \quad \circ = 2(1-w) f_A f_B \quad \circ = w f_A f_B$$

Abb. 2b. Darstellung der aus Abb. 1b durch Faltung erhaltenen Funktion.

Vgl. Abb. 2a

jeder innen geschlossene Kreis die Summe der Faltungsquadrate (Faltung mit sich selbst) der A - und B -Atome repräsentiert, während die schraffierten Kreise dem doppelten Faltungsprodukt der A - und B -Atome untereinander entsprechen¹⁹. Für Abb. 1b läßt sich die dazugehörige gefaltete Funktion nur im Ursprung selbst und in genügend großem Abstand ($x > r_0$) vom Ursprung übersehen. Den Bereich $0 < x \leq r_0$ kann man erst nach genauen Angaben über die statistische Verteilung der Baufehler angeben. Wir setzen damit voraus, daß die Baufehler keine ferngeordnete Überstruktur ausbilden. In diesem Fall gibt es nämlich einen Abstand r_0 , für den die statistische Unabhängigkeit der Baufehler eintritt. D. h., ausgehend von einem beliebigen Atom läßt sich für $x > r_0$ kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Art des Ausgangsatoms (um $+$ oder $-\Delta$ verschoben oder unverschoben) und der im Abstand x befindlichen Atome feststellen. Im Abstand $x > r_0$ sieht also die gefaltete Funktion der Abb. 1b so aus, als ob sie von einem „Idealkristall“ herrührt, bei dem

¹⁹ A und B werden hier als zentrosymmetrisch angenommen, so daß A gefaltet mit B und B gefaltet mit A gleiche Funktionen ergeben.

das B -Atom der Abb. 1a einerseits mit dem Faktor $(1 - w)$ reduziert an der gleichen Stelle $(1/2)$, andererseits mit $w/2$ multipliziert an den Stellen $\frac{1}{2} \pm \Delta$ auftritt. Die dazugehörige gefaltete Funktion ist in Abb. 3a wiedergegeben. Man erhält diese Funktion aus Abb. 1a, indem man die Elektronendichte-Funktion des B -Atoms durch die mit $1 - w$ und $w/2$ multiplizierten drei hypothetischen B -Atome ersetzt, und die entsprechenden Faltungen bestimmt. Man kann nun die richtige gefaltete Funktion der Abb. 2b additiv zusammensetzen aus Abb. 3a, Abb. 3b (entspricht dem fälschlich eingefügten Bereich für $x \leq r_0$ und muß daher wieder abgezogen werden) und Abb. 3c.

Das Röntgenbeugungsbild gewinnt man durch Bildung der FOURIER-Transformierten der Abb. 3a bis 3c und Addition der Teilergebnisse. Abb. 3a liefert ein Beugungsbild mit nur scharfen Interferenzen,

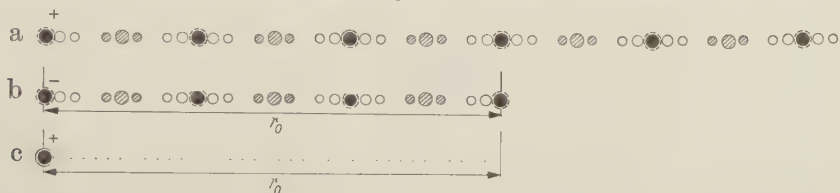


Abb. 3. Zerlegung von Abb. 2b in leichter zu übersehende Anteile (vgl. Abb. 2a und Abb. 2b)

- a) Periodischer Anteil (positiv)
- b) Begrenzter Anteil (negativ)
- c) Begrenzter Anteil (positiv)

während die Summe der Beugungsbilder von Abb. 3b und Abb. 3c nur diffuse Anteile liefern kann, sofern r_1 einerseits klein gegen die Ausdehnung des Kristalls und andererseits nicht so groß ist, daß die Nahordnung allein schon merklich scharfe Interferenzen in dem verwendeten Aufnahme-Verfahren liefert. In diesem Fall hebt sich nämlich der scharfe Reflex gut vom diffusen Untergrund ab, und man erhält nach Abzug der Untergrund-Intensität die integrale Intensität der scharfen Reflexe. In dem oben diskutierten Modell ergibt also die FOURIER-Analyse, unter Zugrundelegung der geordneten zentrosymmetrischen Struktur (Eingabe der Wurzel aus den Integralintensitäten mit positiven oder negativen Vorzeichen), Verschmierungen der Dichtefunktionen der B -Atome. Die volle Symmetrie des Wirtkristalls bleibt jedoch erhalten. Die FOURIER-Analyse liefert also nicht nur die Struktur selbst, sondern auch noch die *a priori*-Wahrscheinlichkeiten der Verzerrungen. Der tiefere Grund für dieses Verhalten ist in der Änderung der Integral-Intensitäten der scharfen Reflexe durch die lokalen Gitterstörungen zu suchen.

Das hier abgeleitete Ergebnis steht in deutlichem Widerspruch zu den bekannten Einflüssen makroskopischer Gitterspannungen auf das Beugungsbild. Dadurch werden lediglich die Interferenzen verbreitert, ihr Integralwert wird aber nicht geändert. Bildet man in diesem Fall

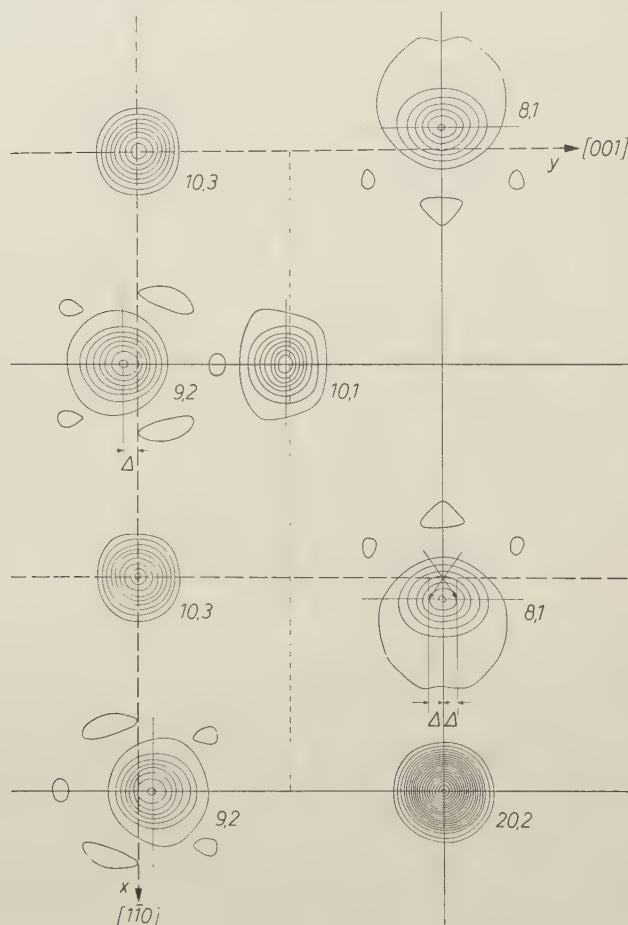


Abb. 4. Projektion längs $[110]$ des Spinells von Burma

für eine FOURIER-Analyse die richtige Integralintensität (was nicht immer leicht ist), so wird demnach der Einfluß der makroskopischen Spannungen vollständig eliminiert. Man erhält dann die Projektion des Idealkristalls. Unser oben diskutierter Fall unterscheidet sich aber von diesem Modell dadurch, daß die Zerrungen lokaler Natur sind und sich nicht auf größere Gebiete des Einkristalls auswirken. In diesem

Fall gibt es diffuse Reflexe, die sich deutlich von den scharfen Interferenzen absetzen.

In sinngemäßer Weise kann man das am oben behandelten Spezialfall erhaltene Ergebnis auf dreidimensionale Kristalle mit Baufehlern

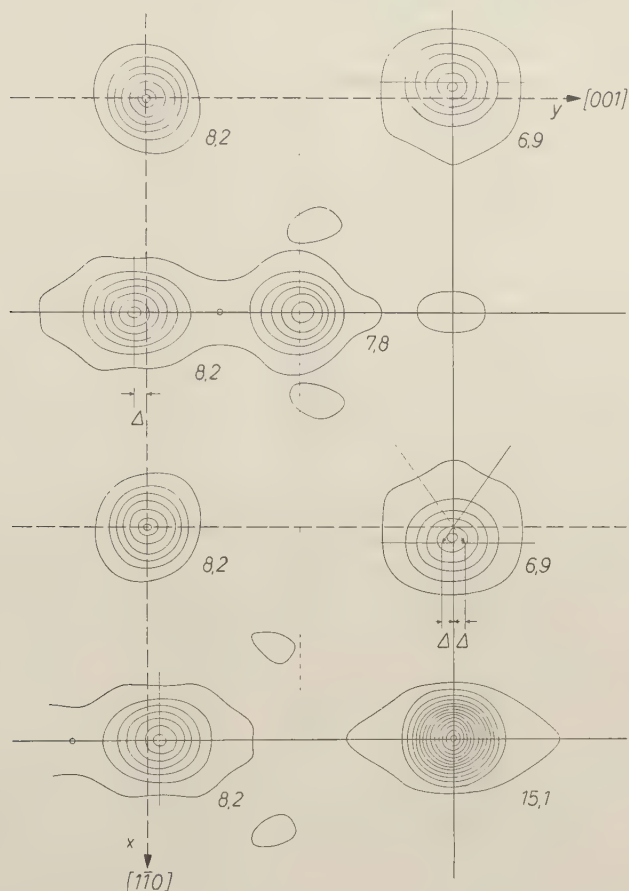


Abb. 5. [110]-Projektion des synthetischen Spinells mit einem Verhältnis $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ wie 1:1

erweitern, womit die strenge Begründung für die Durchführung der FOURIER-Analysen gegeben ist.

4. FOURIER-Projektionen und ihre Auswertung

Die Abb. 4 bis 7 zeigen die FOURIER-Projektionen von 4 verschiedenen Spinellproben. Abb.4 ist das Projektionsbild eines natürlichen

Kristalls von Burma. Abb. 5 bis 7 sind die Projektionsbilder der synthetischen Kristalle mit molaren Mischungsverhältnissen $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ wie 1:1 (Abb. 5), 1:2 (Abb. 6), 1:3,5 (Abb. 7).

Eine gewisse Willkür für den quantitativen Vergleich der Höhenverhältnisse besteht für die Eingabe der positiven Amplitude $F(000)$

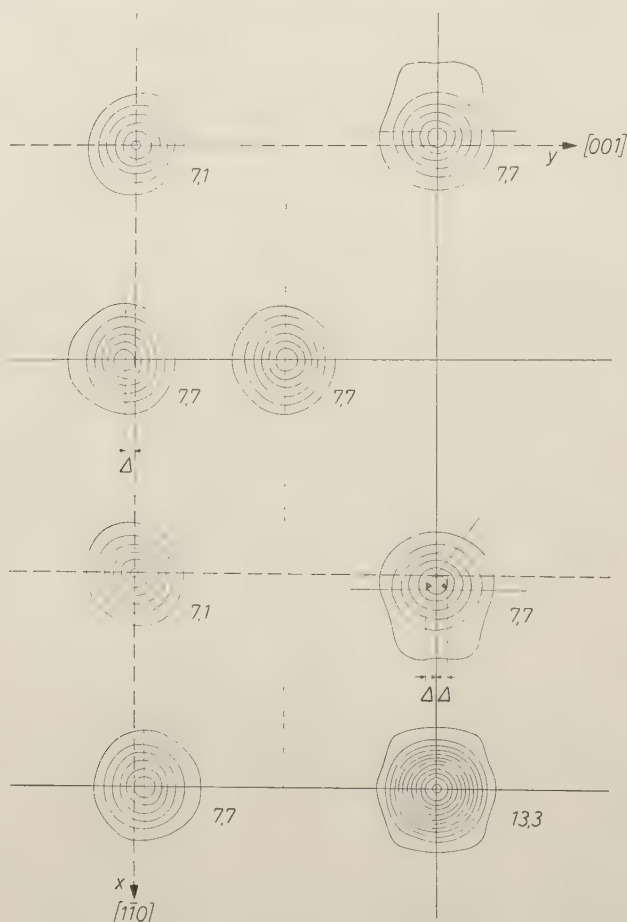


Abb. 6. Wie Abb. 5, für 1:2

$[F(hkl) = \text{Strukturamplitude des Reflexes } (hkl)]$, die proportional zur Gesamtzahl der in der Zelle enthaltenen Elektronen sein muß. $F(000)$ bestimmt auch die Höhe des allgemeinen Untergrundes der FOURIER-Projektion. Unter den starken Reflexen einer nicht zu komplizierten Struktur gibt es meist einen oder mehrere, bei denen sich die Phasenglieder der Atompunktlagen praktisch alle addieren, d. h. ihre Struktur-

amplitude ist durch die Summe der Atomform-Amplituden $f(hkl)$ der in der Zelle befindlichen Ionen gegeben. Ist diese Annahme richtig, so erhält man $F(000)$ aus der gleichen Summe der Atomformamplituden $f(000)$ an der Stelle 0. Dieser Angleich setzt allerdings die Richtigkeit der Atomformamplitude voraus, die nicht gesichert ist. Außerdem

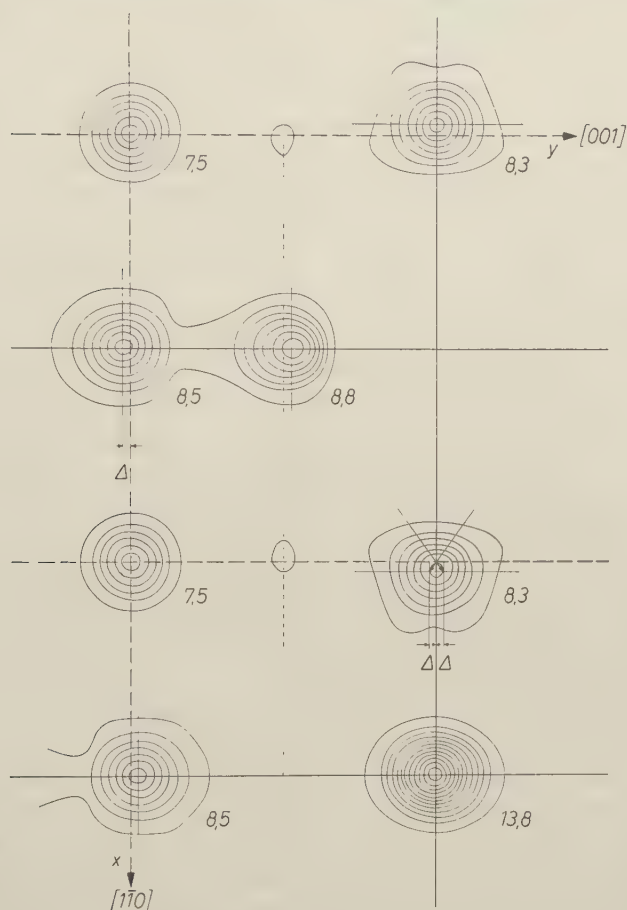


Abb. 7. Wie Abb. 5, für 1:3,5

darf die integrale Intensität nicht durch Spannungen gestört sein. Wie wir weiter unten sehen werden, ist das aber besonders bei den synthetischen Spinellen der Fall. Aus diesen Gründen haben wir eine weitere Möglichkeit einer Angleichung benutzt, nämlich die Berechnung der integralen Elektronendichten aus der FOURIER-Projektion und deren

Vergleich mit dem theoretischen Wert, d. h.: Das Integral über die Elektronendichte, erstreckt über die Zelle

$$\int_{\text{Zelle}} \rho(x, y) dx dy$$

muß direkt vergleichbar sein mit der aus der chemischen Bruttoformel und der Dichte berechenbaren Elektronenzahl. Da sich die Maxima unserer FOURIER-Projektionen recht gut durch GAUSSsche Funktionen

$$g(x, y) = A e^{-\left[\left(\frac{x}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{y}{\beta}\right)^2\right]} \quad (1)$$

mit A , α , β als frei wählbare Konstanten für die Höhe und Breite der Maxima annähern ließen, liefert die Messung der Halbwertsbreiten der einzelnen Maxima und ihre anschließende Addition einen brauchbaren Wert für die Elektronenzahl. Die einzelnen Projektionen werden danach durch konstante Faktoren auf die berechenbaren Elektronenzahlen abgestimmt.

Zum besseren Verständnis der in den Abb. 4 bis 7 wiedergegebenen FOURIER-Projektionen betrachten wir Abb. 8, die einen schematischen Überblick über die Ionenlagen des idealen Spinellgitters vermitteln soll. Die für diese Projektion vorhandenen Symmetrieelemente sind eingetragen. In der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (O_h^7) besetzt Al eine Punktlage ohne Freiheitsgrad ($|000|$) mit der Punktsymmetrie $\bar{3}m$ (D_{3d}). In unserer Projektion längs $[110]$ erhält man zwei Al-Geraden. In Abb. 8 besitzt Al I das Gewicht 2, Al II das Gewicht 1. Auch Mg nimmt eine Punktlage ($|\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}|$) ohne Freiheitsgrad ein mit der Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ (T_d); die Mg-Ionen liegen — auf den in Abb. 8 mit Mg und Mg' bezeichneten Stellen (Besetzungsdichte 1) —, ebenso wie die Al-Ionen, genau übereinander. Die O-Ionen besetzen nun eine Punktlage mit einem Freiheitsgrad ($|xxx|$) und der Punktsymmetrie $3m$ (C_{3v}); x beträgt nach BACON⁴ in unserer Aufstellung 0,238 (Ursprung im Zentrum). Diese Abweichung vom Wert der idealen kubischen Kugelpackung ($x = 0,25$) ist von MACHATSCHKI² als Aufweitung der Tetraederlücke durch das gegenüber Al^{3+} größere Mg^{2+} gedeutet worden. Vom Mg aus gesehen, verschoben sich also die O-Ionen um Δ parallel zu den vier $[111]$ -Richtungen. Damit wird klar, daß die beiden, in Abb. 8 mit O I bezeichneten O-Ionen auch durch den von 0,25 abweichenden Parameter 0,25 — Δ nur gemeinsam in gleicher Richtung verschoben werden können, da sie nur Mg als nächste Nachbarn haben. Dagegen bleiben die beiden in Abb. 8 mit O II bezeichneten O-Ionen nicht mehr übereinander, da sie einerseits Mg (Höhe 0), andererseits Mg' (Höhe $1/2$) benachbart sind. Die Pfeile in Abb. 8 kennzeichnen den quanti-

tativen Zusammenhang der Verschiebungen von O I und O II. Im idealen Spinellgitter mit einem molaren Mischungsverhältnis $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ und mit der exakten Normalstruktur sollte also O I streng rund, O II elliptisch verbreitert sein. Die in Abb. 4 wieder gegebene Projektion des Spinells aus Burma sollte diesem Ideal am nächsten kommen. Man erkennt jedoch schon nach einer flüchtigen Betrachtung ganz bedeutende Abweichungen. Wenn sich auch Al I und Al II fast wie 2:1 verhalten, und außerdem beide genau die ihnen

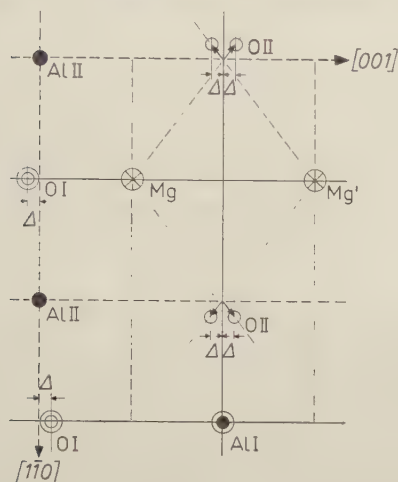
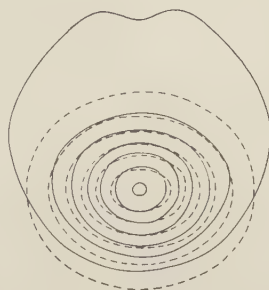


Abb. 8. Schematische Projektion des Spinellgitters längs [110]



— experimentelle Elektronendichte aus Abb. 4
- - - konstruierte Elektronendichte

Abb. 9. Konstruktion der Elektronendichte von O II aus O I für den natürlichen Spinell (vgl. Abb. 4)

zukommende Punktlage ohne Freiheitsgrad einnehmen, so ist das gleiche weder für Mg noch für O erfüllt. O I ist geringfügig in Richtung [001] aufgeweitet, was sich mit einer gelegentlichen Kationenfehlordnung erklären ließe. Diese muß aber Konzentrationen haben, die wesentlich höher liegen als bei den Halbleitern. Aus der Schwerpunktslage bestimmt man die Abweichung von $x = 1/4$ zu 0,012, in Übereinstimmung mit den Parameterbestimmungen von BACON und den anderen Autoren. Jedoch paßt dieser Parameterwert sicher nicht zu O II, da dieses Maximum dann wesentlich elliptischer sein müßte. In Abb. 9 wurde mit Hilfe des Maximums O I die Konstruktion des Maximums O II durchgeführt, wobei der bei O I gemessene Wert für Δ zugrunde gelegt wurde. Das Mg-Maximum weist neben der Verbreiterung in Richtung [110] noch eine deutliche Verschiebung aus der idealen Lage in Richtung [001] auf. Diese Verschiebung ist nicht

deutbar, auch nicht mit einer gelegentlichen Fehlordnung der Kationen. Letztere kann die Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ der Punktlage nicht ändern; das ist jedoch in Abb. 4 offensichtlich der Fall. Abgesehen davon, dürften gelegentliche Fehlbesetzungen die Schwerpunktlage kaum beeinflussen. Wenn aber die Punktsymmetrie der FOURIER-Projektion mit den scharfen Integral-Intensitäten gestört ist, bleibt eigentlich nur der Schluß übrig, daß die angenommene Raumgruppe des Spinells noch nicht einmal im statistischen Sinne erfüllt ist. Natürlich haben wir auch die Möglichkeit systematischer Meßfehler berücksichtigt. Der Vergleich der in den Abb. 4 bis 7 wiedergegebenen Projektionen weist jedoch einen ganz kontinuierlichen Übergang hinsichtlich der Mg-Punktlagen auf. Außerdem ist es das Kennzeichen aller 4 Projektionen, daß die Al-Punktlage immer genau den Symmetrieforderungen der Raumgruppe genügt, während Mg und O diese Bedingung in keiner der Projektionen streng erfüllen. An den O II-Ionen erkennt man das durch die eingezeichnete theoretische Symmetrie-Linie, die O II in dieser Projektion haben müßte.

Ehe wir jedoch auf die genaue Diskussion der Konsequenzen dieses recht merkwürdigen Verhaltens der FOURIER-Projektionen eingehen, wollen wir die Auswertung etwas genauer durchführen. Schon bei der Vermessung der Integral-Intensitäten konnten wir feststellen, daß die Reflexe der synthetischen Glieder einen stärkeren Abfall der Intensitäten mit steigendem Beugungswinkel besitzen als der natürliche Spinell. Das weist offensichtlich auf Spannungsfelder hin, die man in unseren Projektionen an den Verbreiterungen der Maxima erkennen kann. Diese zusätzlichen Spannungen sollten alle Atomarten gleichmäßig erfassen, sofern die Ausdehnung der Spannungsfelder nicht in die Größenordnung der Zelldimensionen fällt. Die beobachtete Reduzierung der Integralintensitäten entspricht einer Multiplikation mit einer monoton abnehmenden Funktion $F(x^*, y^*)$ ²⁰ im reziproken Raum. Im Kristallraum ist diese Multiplikation gleichbedeutend mit einer Faltung der Elektronendichte-Funktion mit der FOURIER-Transformierten von $F(x^*, y^*)$. Entsprechend der Gl. (1) für die Elektronendichte-Funktion wird man auch ihre FOURIER-Transformierte $f(x, y)$ durch GAUSS-Funktionen

$$f(x, y) = \frac{1}{\pi \alpha_2 \beta_2} e^{-\left(\frac{x^2}{\alpha_2^2} + \frac{y^2}{\beta_2^2}\right)} \quad (2)$$

²⁰ x^*, y^* sind die Koordinaten des reziproken Raumes. Vgl. P. P. EWALD, X-ray diffraction by finite and imperfect crystal lattices. Proc. Physic. Soc. [London] **52** (1940) 167–174.

darzustellen versuchen. Gl. (2) ist eine Funktion, deren Integralwert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dx dy = 1$$

ist, d. h. die Faltung der ebenfalls auf 1 normierten Elektronendichte-Funktion $g(x, y)$ ($A = \frac{1}{\pi \alpha_1 \beta_1}$) der Gl. (1) mit (2) ergibt²⁰

$$\widehat{g(x, y) f(x, y)} = \frac{1}{\pi \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2}} e^{-\left[\frac{x^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} + \frac{y^2}{\beta_1^2 + \beta_2^2} \right]} \quad (3)$$

und besitzt wieder den Integralwert 1. Mit Hilfe von Gl. (3) läßt sich die generelle Verbreiterung eines beliebigen Maximums mit den Halbwertsbreiten H_{1x} und H_{1y} ausrechnen. Die neuen Halbwertsbreiten H_{2x} , H_{2y} , die man nach der Faltung mit $f(x, y)$ aus (2) [Δ_x , Δ_y = Halbwertsbreiten von $f(x, y)$] erhält, kann man zur Bestimmung von Δ_x , Δ_y verwenden:

$$\Delta x = \sqrt{H_{2x}^2 - H_{1x}^2} ; \quad \Delta y = \sqrt{H_{2y}^2 - H_{1y}^2} . \quad (4)$$

Da uns die genauen Halbwertsbreiten der unverzerrten Ionenlagen nicht bekannt sind, können nur die zusätzlichen Verbreiterungen gegenüber der FOURIER-Projektion mit den schärfsten Dichtemaxima gemessen werden. Wählt man auf Grund ihres durchaus normalen Verhaltens die Al-Ionen als „Eichstandard“, so läßt sich die analoge Verbreiterung auch für die übrigen Atome auf Grund ihrer Halbwertsbreiten angeben. Besonders geeignet für eine Eichung ist Al I, das sich gemäß des in Tab. 1 wiedergegebenen Ergebnisses der Halbwertsbreitenmessungen in allen Projektionen am besten verhält. Die

Tabelle 1. Halbwertsbreiten der Elektronendichte-Maxima in Å-Einheiten

H_x entspricht der Richtung [110]

H_y entspricht der Richtung [001]

	Al I	Al II	Mg	O I	O II
natürl. H_x	0,39	0,38	0,38	0,39	0,40
Spinell H_y	0,40	0,39	0,37	0,41	0,49
1 : 1 H_x	0,41	0,44	0,43	0,37	0,50
H_y	0,42	0,43	0,46	0,52	0,55
1 : 2 H_x	0,44	0,49	0,50	0,46	0,50
H_y	0,45	0,49	0,49	0,49	0,52
1 : 3,5 H_x	0,43	0,43	0,45	0,44	0,45
H_y	0,45	0,45	0,47	0,48	0,50

Betrachtung der Tab. 1 zeigt, daß fast alle Ionenarten beim natürlichen Spinell praktisch die gleiche Halbwertsbreite von 0,39 Å besitzen. (Die Halbwertsbreite hat nichts mit dem Ionenradius zu tun!) Mg scheint beim natürlichen Spinell eine im Mittel etwas kleinere Halbwertsbreite zu haben. Da aber besonders bei den tonerdereichen Mischungsgliedern auch mit Al-Besetzungen dieser Punktlagen gerechnet werden muß, nehmen wir den Wert 0,39 generell als Standardwert an. In Tab. 2 sind nun die Halbwertsbreiten der GAUSS-Funktionen, mit denen die Elektronendichte-Maxima zu falten sind, aufgeführt. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe von Gl. (4). Tab. 3 soll einen Überblick über die „inneren“²¹ Spannungen der einzelnen

Tabelle 2. Halbwertsbreiten Δ_x, Δ_y der verbreiternden GAUSS-Funktionen, nach Gl. (4) berechnet

		Al I	Al II	Mg	O I	O II
nat.	Δ_x	—	— 0,1	— 0,1	—	0,1
	Δ_y	0,1	—	0,1	0,1	0,30
1:1	Δ_x	0,1	0,21	0,18	— 0,1	0,31
	Δ_y	0,16	0,18	0,25	0,34	0,39
1:2	Δ_x	0,21	0,30	0,31	0,25	0,31
	Δ_y	0,23	0,30	0,30	0,30	0,34
1:3,5	Δ_x	0,18	0,18	0,23	0,21	0,23
	Δ_y	0,23	0,23	0,26	0,28	0,31

Tabelle 3. Halbwertsbreiten der „inneren“ Spannungen.

Die Verbreiterung von Al I wird als durch „äußere“ Spannungen hervorgerufen angesehen. Vgl. den Text

		Al I	Al II	Mg	O I	O II
nat.	x	—	— 0,1	— 0,1	0	0,1
	y	—	— 0,1	— 0,16	0,1	0,28
1:1	x	—	0,15	0,1	0,17	0,29
	y	—	0,1	0,19	0,31	0,36
1:2	x	—	0,21	0,24	0,1	0,24
	y	—	0,19	0,19	0,19	0,26
1:3,5	x	—	0	0,1	0,1	0,1
	y	—	0	0,1	0,16	0,22

²¹ Unter „inneren Spannungen“ wollen wir hier die in der Größenordnung einiger Kantenlängen der Zelle liegenden Spannungen verstehen, im Gegensatz zu den wesentlich ausgedehnteren „äußeren Spannungen“.

Kristalle geben. Al I wurde dabei als „Standardwert“ für die „äußeren“ Spannungen gewählt, d. h. wir haben die zusätzlichen Verbreiterungen der übrigen Ionen gegenüber Al I durch die Halbwertsbreiten derjenigen GAUSS-Funktionen ausgedrückt, mit denen man (durch Faltung mit den Maxima) die gemessenen Halbwertsbreiten der Tab. 1 erhält. Natürlich ist die Verwendung der Verbreiterung von Al I als Maß für die „äußeren“ Spannungen etwas willkürlich, da eine Trennung „innerer“ und „äußerer“ Spannungen im strengen Sinne nicht zulässig ist. Für O II ist die Angabe für die y -Koordinate ([001]) keine reine Spannung, weil hier bei der idealen Spinellstruktur durch den von $1/4$ abweichenden Parameter x der Sauerstoffionen ohnehin eine Verbreiterung erzeugt wird. Man erkennt aber auch hier beim Vergleich des natürlichen und synthetischen 1:1-Spinells eine zusätzliche Verbreiterung beim synthetischen Kristall. Man bemerke, daß besonders die synthetischen Spinelle 1:1 und 1:2 beträchtliche „innere“ Spannungen besitzen. Die in den Tab. 2 und 3 aufgeführten Halbwertsbreiten sind in Å angegeben, wobei eine Halbwertsbreite von $0,1 - 0,15$ etwa dem Meßfehler entspricht. Oberhalb $0,15$ werden die Werte, relativ bald, genauer. Dieses Verhalten kann man unmittelbar aus der verwendeten Gl. (4) ablesen, aus der mit $H_{2x} = 0,40$ und $H_{1x} = 0,39$ für Δx etwa $0,1$ berechnet wird.

Tabelle 4. Relative Integralwerte für die Elektronendichte der Maxima

	Al I	Al II	Mg	O I	O II	Σ -Kation.	Σ -Anion.
nat.	3,56	2,02	2,21	2,13	2,21	7,79	4,34
1:1	3,35	2,00	2,27	2,09	2,24	7,62	4,33
1:2	3,15	1,99	2,22	2,10	2,38	7,36	4,48
1:3,5	3,01	1,74	2,36	2,28	2,24	7,11	4,52

Tab. 4 vermittelt noch einen Überblick über die integralen Elektronendichten der einzelnen Maxima. Auch hier war eine gewisse Willkür unvermeidlich, da sich ein Teil der Elektronen im „Untergrund“ der Projektion befindet (Abbruchseffekt, Spannungen, Temperaturbewegung usw.). Glücklicherweise zeigte der Untergrund in allen vier Projektionen keine großen Unterschiede. Wir konnten daher die Integralbildung der Elektronendichte für alle Projektionen über der gleichen Fläche durchführen, um einen ungefähren Überblick über die relative Zahl der Ionen zu gewinnen, die jedem Maximum zuzuordnen sind. Die von jeder GAUSS-Funktion erfaßte integrale Elektronendichte wurde graphisch durch Vergleich mit den experimentellen Dichten

bestimmt. Dabei ergab sich im allgemeinen, daß die GAUSS-Funktion des Spinells 1:2 den relativ größten Teil der experimentellen Elektronendichte erfaßte. Für Al I usw. werden nun für alle Projektionen die einzelnen Maxima auf gleiche „Flächen“ gebracht, d. h. das Integral

$$\int \varrho(x, y) dx dy$$

wurde für alle Al I, Al II usw. über die gleiche Fläche erstreckt. Die den GAUSS-Funktionen anzuhängenden Korrekturen wurden graphisch ermittelt. Fehler sind besonders für O II — wegen Abweichungen von der zugrunde gelegten elliptischen Form der Integrationsfläche — unvermeidlich.

Zusammengefaßt lassen sich nach Auswertung der Tab. 1 bis 4 folgende Aussagen machen:

1. Die synthetischen Spinelle besitzen gegenüber dem natürlichen Spinell aus Burma eine wesentlich größere allgemeine Spannungskomponente, wobei besonders die Spinelle 1:1 und 1:2 stark verzerrt sind. Der synthetische Spinell 1:3,5 besitzt wesentlich geringere „innere“ Spannungen.
2. Nach Abzug der allgemeinen Spannungen verbleibt für die synthetischen Glieder immer eine meist anisotrope Spannungsverbreiterung übrig. Diese ist bei den synthetischen Spinellen 1:1 und 1:2 ebenfalls stärker als beim Spinell 1:3,5. „Innere“ und „äußere“ Spannungen hängen offensichtlich miteinander zusammen.
3. Aus Tab. 4 erkennt man eindeutig, daß für tonerdereiche Spinelle ein Kationenunterschub vorliegt. Die Leerstellen finden sich fast ausschließlich im ursprünglich vom Al besetzten Gitterkomplex. In der Mg-Punktlage treten Lücken kaum auf.
4. Die Gitterspannungen und Baufehler, die — wenn auch in geringem Maß — beim natürlichen Spinell von Burma ebenfalls auftreten, beweisen wohl eindeutig, daß bei allen Spinellen Kationenfehlbesetzungen zu erwarten sind. Insbesondere ist der synthetische Spinell 1:1 keineswegs als Normal-Spinell anzusehen. Wahrscheinlich sind auch noch andere Kationenplätze als die des Ideal-Spinells besetzt (vgl. Tab. 4 und Abb. 5). Es ist plausibel, daß hier die Kationenverteilung einer höheren Temperatur entspricht, als sie etwa für den natürlichen Spinell vorlag. Entstehungstemperatur und Abkühlungsbedingungen dürften daher weitgehend die Kationenverteilung beeinflussen.

5. Bei den Mg-reichen synthetischen Spinellen dürften die wichtigsten Baufehler (a) Austausch von Mg und Al und außerdem (b) Kationen auf Zwischengitterplätzen sein. Der Austausch wird für die tonerdereichen Glieder praktisch belanglos, denn nach theoretischen Erwartungen kann keine Überstruktur mehr auftreten, wenn die Konzentration der „Überstruktur-bildenden“ Ionen zu klein wird²². Eine Folge dieser Überlegung ist, daß die Kationenverteilung der tonerdereichen Spinelle wesentlich unempfindlicher gegenüber Temperatur-Änderungen sein muß, als die der tonerdearmen Glieder. Diese Feststellung deckt sich mit dem experimentellen Befund, daß große, mit einem Minimum an Eigenspannungen nach dem VERNEUIL-Verfahren hergestellte Kristalle (Synthese-Temperatur etwa 2000°C) ein molares Mischungsverhältnis $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ größer als 1 : 3 haben. Daß die noch höheren Mischungsglieder wieder schlechter kristallisieren, hängt mit der Unbeständigkeit des reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und vielleicht auch mit dem von uns²³ beschriebenen Entmischungsvorgang zusammen.

Trotz aller dieser sehr gut zu den bisherigen Vorstellungen über die Spinell-Struktur passenden Ergebnisse bleibt die mißliche Tatsache bestehen, daß sowohl der Vergleich der Parameter-Messungen an O I und O II, die nur für O I in Tab. 5 zusammengefaßt sind, als auch die Lage der „Mg“-Atome gegen die Raumgruppe $Fd\bar{3}m = O_h^7$ sprechen.

Tabelle 5. Abweichungen Δ des Parameters x vom Idealwert $\frac{1}{4}$, $x = \frac{1}{4} - \Delta$

	nat.	1 : 1	1 : 2	1 : 3,5
Δ	0,012	0,011	0,008	0,006

Dieser Schluß scheint zunächst im Widerspruch zu der aus der LAUE-Symmetrie und den Auslöschungsregeln eindeutigen Bestimmung der Raumgruppe zu stehen. Wir haben daher die Auslöschungsregeln des Spinells mit Hilfe stark belichteter Aufnahmen geprüft, haben jedoch keine Abweichung feststellen können, sicherlich nicht für die hier benutzten Reflexe (hkl), für welche sehr intensiv belichtete monochromatische Aufnahmen vorlagen. Die Kontrolle unserer

²² Gemeint ist hier die „Überstruktur“ des Normalspinells (MgAl_2O_4) gegenüber einem Spinellgitter mit statistischer Verteilung der Ionen auf beide Kationen-Punktlagen ($\text{Mg}_x, \text{Al}_{1-x}$) ($\text{Mg}_{1-x}, \text{Al}_{1+x}$) O_4 .

²³ H. SAALFELD und H. JAGODZINSKI, Die Entmischung Al_2O_3 -übersättigter Mg-Al-Spinelle. Z. Kristallogr. **109** (1957) 87–109.

FOURIER-Projektionen zeigt aber, daß die Auslöschungsregeln für die dortigen Projektionen zufällig sein müssen, denn die Regel, $(00l)$ nur mit $l = 4n$ vorhanden, ist nur dann streng erfüllt, wenn die Projektionen der Elektronendichte auf eine der $(00l)$ -Geraden eine Verdoppelung der Periode erzeugt. Das ist wiederum nur dann möglich, wenn die beiden O-Atome (O I und O II) den Parameter streng erfüllen, und Mg die genaue Punktlage einnimmt, bzw. der Schwerpunkt der Elektronendichte auf den in den Abb. 5 bis 8 markierten Kreuzungspunkten liegt. Außerdem muß die Besetzung von Al I genau doppelt so groß sein, wie die von Al II. Alle diese Bedingungen sind nicht erfüllt. Wir dürfen daraus aber nicht schließen, daß die Auslöschungsregeln wirklich nur zufällig sind. Die FOURIER-Projektion wird bekanntlich kaum durch die Auslöschungen, sondern in erster Linie durch die starken Intensitäten beeinflusst. „Falsche“ Intensitäten können also durchaus eine Durchbrechung der Auslöschungsregeln vortäuschen. Wir haben die LAUE-Symmetrie durch erneute photometrische Intensitäts-Vermessungen überprüft und auch hier keine meßbaren Abweichungen feststellen können. Anscheinend befinden wir uns also in einer Sackgasse. Als niedrigere symmetrische kubische Kristallklasse mit den gleichen Auslöschungsregeln käme noch die Raumgruppe $Fd\bar{3}$ in Frage. Allerdings würde auch hier die Punktsymmetrie $23 = (T)$ für die Mg-Punktlage sofort zu einem Widerspruch führen. Für eine Deutung müßte man also sehr wahrscheinlich die kubischen Raumgruppen verlassen. Mit den gleichen Auslöschungsregeln käme dann nur noch die Raumgruppe $Fddd$ in Betracht.

Gegen alle niedriger-symmetrischen Raumgruppen spricht aber die — im Rahmen der Meßgenauigkeit — experimentell gesicherte LAUE-Symmetrie $m\bar{3}m (O_h)$. Es wäre also die Frage zu klären, ob nicht die höhere LAUE-Symmetrie vorgetäuscht sein kann. Das wäre dann möglich, wenn alle Einkristalle aus polysynthetisch verzwilligten Kriställchen geringerer Symmetrie bestünden, wobei die Größe der Individuen natürlich mindestens in der Größenordnung von einigen 100 Å liegen müßten. In diesem Falle sind dann unsere vermessenen Intensitäten nicht richtig, sie entsprechen vielmehr einer annähernd inkohärenten Superposition von Beugungsbildern mit geringerer Symmetrie und damit wäre die Anwendbarkeit der FOURIER-Methode sehr fragwürdig. Es sei dabei zunächst noch offen gelassen, ob eine zur LAUE-Symmetrie $m\bar{3} (T_h)$ gehörige oder eine noch niedriger-symmetrische Raumgruppe diskutiert werden muß. Diese Frage sei einer weiteren Untersuchung vorbehalten.

Gleichgültig, wie die Ergebnisse weiterer Analysen sein werden, steht doch wohl fest, daß die Abweichungen von der bisher angenommenen Symmetrie $m3m$ nicht zu groß sind, und daß die hinsichtlich der Kationenverteilung gezogenen Schlußfolgerungen richtig sind, denn die FOURIER-Analysen geben im Prinzip das richtige Bild der „normalen“ Struktur wieder. Insbesondere scheint die Al-Punktlage

Tabelle 6. *Experimentell ermittelte Strukturamplituden der Spinelle in Elektroneneinheiten bezogen auf $\frac{1}{4}$ der Zelle $[Mg_2Al_4O_8]$*

h k l	natürl.	1:1	1:2	1:3,5	h k l	natürl.	1:1	1:2'	1:3,5
0 0 0	+140	+140	+130	+126	6 6 0	- 14,2	- 14,4	- 10,8	- 10,4
0 0 4	+ 45,6	+ 40,2	+ 46,5	+ 38,8	2	+ 9,9	+ 5,5	+ 3,4	+ 3,4
8	+ 45,6	+ 38,6	+ 43,3	+ 43,0	4	+ 4,9	+ 3,6	+ 5,4	+ 5,8
12	+ 17,2	+ 7,8	+ 9,2	+ 8,9	6	+ 8,8	+ 4,1	+ 3,1	+ 2,1
16	+ 15,3	+ 8,8	+ 9,7	+ 10,4	8	- 8,8	- 5,5	- 4,6	- 4,7
1 1 1	- 14,8	- 9,0	- 12,7	- 14,2	10	+ 6,3	+ 4,5	-	-
3	+ 30,7	+ 20,6	+ 31,3	+ 27,9	14	+ 7,7	+ 3,7	-	-
5	- 36,5	- 28,6	- 31,6	- 28,3	18	+ 4,4	+ 3,4	-	-
9	- 9,1	- 4,1	- 3,1	- 2,6	7 7 3	- 5,8	- 4,3	- 5,5	- 8,1
11	+ 8,8	+ 5,1	+ 6,1	+ 6,8	5	+ 10,7	+ 7,6	+ 7,0	+ 6,8
13	- 16,6	- 9,2	- 8,0	- 8,5	7	+ 6,3	+ 2,7	+ 1,9	+ 2,3
2 2 0	- 21,5	- 29,6	- 14,7	- 21,8	9	+ 2,7	+ 1,2	-	-
2	- 9,3	- 8,0	- 13,4	- 14,9	13	+ 10,1	+ 5,6	-	-
4	+ 15,4	+ 12,6	+ 15,5	+ 14,5	8 8 0	+ 25,0	+ 32,4	+ 26,8	+ 29,2
6	+ 9,6	+ 4,7	+ 2,6	+ 1,7	2	+ 5,3	+ 2,2	-	-
8	- 12,1	- 6,1	- 7,4	- 7,5	4	+ 15,6	+ 10,8	+ 9,4	+ 10,0
10	+ 9,3	+ 4,6	+ 2,9	+ 2,1	6	+ 1,1	+ 2,2	-	-
12	+ 6,3	+ 3,2	+ 3,4	+ 3,4	8	+ 25,0	+ 12,0	+ 11,0	+ 15,2
14	+ 6,9	+ 3,2	+ 1,5	-	12	+ 8,0	+ 5,6	+ 4,0	+ 3,2
3 3 1	- 0,8	- 1,3	- 0,7	- 1,1	16	+ 9,9	+ 7,3	+ 4,9	+ 6,1
3	- 14,8	- 17,4	- 19,4	- 18,9	9 9 1	- 9,9	- 5,2	- 3,3	- 3,2
5	+ 24,7	+ 19,1	+ 21,8	+ 20,5	3	+ 14,2	+ 8,9	+ 7,6	+ 7,9
7	+ 4,1	+ 2,0	+ 2,4	+ 2,3	5	- 16,7	- 9,9	- 8,2	- 8,3
9	+ 6,3	+ 3,2	+ 2,7	+ 2,3	7	+ 2,7	+ 1,8	-	-
11	- 5,5	- 3,4	- 3,9	- 4,3	9	- 8,5	- 4,0	- 1,6	- 2,3
13	+ 14,3	+ 6,8	+ 6,1	+ 6,4	11	+ 5,5	+ 2,8	-	+ 3,0
17	+ 5,5	+ 2,1	-	-	13	- 11,0	- 7,0	- 5,4	- 4,5
4 4 0	+ 51,9	+ 63,6	+ 47,0	+ 72,0	10 10 0	- 10,1	- 16,6	- 4,6	- 4,0
2	+ 4,1	+ 1,9	+ 1,4	+ 1,5	2	+ 6,6	+ 3,7	-	-
4	+ 32,1	+ 40,0	+ 33,1	+ 35,2	6	+ 6,0	+ 2,7	-	-
8	+ 34,9	+ 26,2	+ 33,5	+ 36,0	8	- 8,0	- 3,8	-	-
12	+ 14,0	+ 8,8	+ 6,6	+ 7,7	10	+ 5,8	+ 2,6	-	-
16	+ 13,2	+ 9,0	+ 8,6	+ 8,7	12 12 0	+ 14,8	+ 6,2	+ 8,9	+ 10,2
5 5 1	- 13,4	- 8,9	- 7,0	- 6,1	2	+ 5,8	+ 1,2	-	-
3	+ 24,7	+ 23,2	+ 20,1	+ 20,7	4	+ 5,8	+ 3,6	+ 4,0	+ 4,5
5	- 26,1	- 13,3	- 21,6	- 21,1	6	+ 4,7	+ 1,6	-	-
7	+ 4,7	+ 2,2	+ 1,4	+ 1,7	8	+ 11,0	+ 7,0	+ 6,1	+ 7,7
9	- 11,6	- 6,0	- 4,3	- 3,6	13 13 3	+ 7,7	+ 2,3	+ 2,5	+ 1,2
11	+ 9,1	+ 5,6	+ 4,8	+ 4,5	5	- 8,8	- 2,3	- 2,5	- 2,6
13	- 15,1	- 8,6	- 6,0	- 5,5	14 14 0	- 8,2	- 3,2	- 2,1	- 2,4

ganz — oder fast — der hohen Symmetrie zu genügen, obwohl Al II (wie auch Mg) nicht durch die eingegebene Reflexsymmetrie auf die ideale Lage festgelegt wird.

Tab. 6 gibt einen Überblick über die experimentell ermittelten Strukturamplituden, welche direkt für die FOURIER-Analysen verwendet wurden. Man beachte die beträchtlichen Unterschiede der starken Reflexe, die in *erster Linie* für die Unterschiede der einzelnen Projektionen verantwortlich sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Fr. I. OPPERMANNS gilt unser Dank für die Berechnung der FOURIER-Analysen.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

Eine Analogierechenmaschine für FOURIER-Reihen

Von K. WEBER

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. Januar 1958)

Abstract

A simple discontinuously working analog computer for the calculation of FOURIER syntheses is described. It is possible to register the amounts very quickly graphically or digitally. There is no limit for the order of the FOURIER waves. Some examples are given to show the effect of FOURIER waves if the wavelength is of the order of the equidistant intervals. The accuracy, speed and working procedure are illustrated by examples.

Auszug

Es wird ein einfaches, diskontinuierlich arbeitendes Analogierechengerät beschrieben, mit dem man eindimensionale FOURIER-Synthesen durchführen kann. Es ist möglich, die Reihenwerte sehr schnell graphisch oder digital zu registrieren. Die Ordnungen h der FOURIER-Wellen sind nach oben nicht beschränkt. An einigen Beispielen wird die Wirkung der höheren FOURIER-Wellen gezeigt, wenn das Auflösungsvermögen des Stützpunktgitters überschritten wird. Die Genauigkeit, der Zeitaufwand und die Arbeitsweise sind aus den Beispielen ersichtlich.

Vor etwa drei Jahren begannen wir mit dem Bau einer elektrischen Analogierechenmaschine für FOURIER-Reihen. Die Maschine konnte gegen Ende des Jahres 1956 in Betrieb genommen werden. Inzwischen befindet sich das sehr genau arbeitende mechanische Rechengerät von HOPPE und PANNKE¹ auf dem Markt. Da einerseits unsere Maschine im Selbstbau erheblich billiger ist und sich andererseits von den bekannten, elektrisch arbeitenden Konstruktionen doch in manchen, wie uns scheint, wesentlichen Punkten unterscheidet, so schien uns eine Mitteilung hierüber nicht überflüssig zu sein. Schließlich ist die Genauigkeit verhältnismäßig groß, und es besteht die Möglichkeit einer weitgehenden Automatisierung.

¹ W. HOPPE und K. PANNKE, Eine mechanische Analogierechenmaschine für die ein- und mehrdimensionale FOURIER-Synthese und -Analyse. Z. Kristallogr. **107** (1956) 451–463.

Prinzip der Maschine²

1. Allgemeines

Die Rechenwerte werden als Gleichspannungen in die Maschine gegeben. Die Summe entsteht durch Spannungsaddition. Die Spannungsaddition hat gegenüber der Stromaddition (z. B. ³⁻⁶) den Vorteil, daß die kritischen Widerstände nur wenig belastet sind. Daher ist eine hohe Wertkonstanz gesichert. Eingangswerte und Ergebnisse werden an einem Röhrenvoltmeter (600 MOhm Eingangswiderstand) abgelesen. Der Transformator für die Erzeugung der Meßspannungen und zur Speisung des Röhrenvoltmeters arbeitet im Resonanzbereich, wodurch Netzspannungsschwankungen von +10 bis -20% auf max. $\pm 0,15\%$ reduziert werden.

Es befindet sich eine automatische Kompensationseinrichtung im Bau, welche das Röhrenvoltmeter ersetzen soll. Der Kompensator ist mit dem Zahlendruckwerk einer gewöhnlichen Additionsmaschine gekoppelt. Damit stehen die Ergebnisse sofort als automatisch gedruckte Zahlenwerte zur Verfügung. Das Registrieren einer eindimensionalen Reihe (72 Zahlen) nimmt etwa eine Minute in Anspruch.

Eine kleine eingebaute BRAUNsche Röhre mit Nachleuchtschirm ermöglicht das graphische Registrieren einer Reihe in etwa 5 bis 10 Sekunden. Damit kann der Einfluß von Vorzeichenänderungen gut verfolgt werden. Die Maschine kann selbsttätig alle gewünschten Vorzeichenkombinationen durchprobieren und registrieren. Natürlich ist die graphische Methode nicht genau.

Die Daten der Rechenmaschine sind:

Ausführbare Rechenoperationen:

$$\varrho_{(x)} = \sum A_h \cos 2\pi h x + \sum B_h \sin 2\pi h x.$$

Intervallteilung: 5° -Teilung, $x = n/72$ für $n = 0, 1, 2 \dots$ oder $2,5^\circ$ -Teilung, $x = n/144$. Hierbei müssen die Reihen für $n = \text{gerade}$

² Technische Einzelheiten sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

³ T. B. RYMER and C. C. BUTLER, An electrical circuit for harmonic analysis and other calculations. *Philos. Mag.* **35** (1944) 606-616.

⁴ G. HÄGG and T. LAURENT, A machine for the summation of FOURIER series. *J. Sci. Instruments* **23** (1946) 155-158.

⁵ J. W. RAMSAY, H. LIPSON and D. ROGERS, An electrical analogue machine for FOURIER-synthesis, in: *Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis* (R. PEPINSKI, Pennsylvania State College 1952) S. 130-131.

⁶ V. FRANK, A FOURIER analog-computer of the HÄGG-LAURENT type. *J. Sci. Instruments* **34** (1957) 210-211.

und $n =$ ungerade jedoch getrennt berechnet werden. Größere Teilungen $n/36$, $n/24$, $n/18$ sind automatisch einstellbar.

Gliederzahl: Maximal 4×19 Summenglieder. Die Ordnungen h sind nach oben hin nicht beschränkt.

Eingangswerte A_h und B_h : $-5000 \leq A_h, B_h \leq 5000$ kontinuierlich; kleinster noch einstellbarer Wert: 0,5.

Wertevorrat $\varrho_{(x)}$: $-3 \cdot 10^5 \leq \varrho_{(x)} \leq 3 \cdot 10^5$. Das heißt: Auch bei maximalen Eingangswerten kann der Reihenwert in jedem Fall bestimmt werden.

Genauigkeit für $\varrho_{(x)}$: Größte Abweichung ca. $\pm 0,3\%$ von $\sum |A_h| + \sum |B_h|$; mittlere Abweichung ca. $\pm 0,1\%$. Siehe Beispiel 4.

Rechenzeit: Eindimensionale Reihe mit 18 Summengliedern und 72 Reihenwerten: 15 Minuten. Zweidimensionale PATTERSON-Synthese: etwa $1/2$ bis 1 Tag.

2. Die Darstellung der Winkelfunktionen für $h \leq 18$

Die Funktionen $|\sin_{\cos} 2\pi hx|$ können bei beliebig ganzzahligen Ordnungen h für eine 5° -Intervallteilung nur 19 verschiedene Werte annehmen. Diese werden durch Spannungsabfall an einer Widerstandskette von 18 Widerständen erhalten (Abb. 1). Die Widerstandswerte weichen maximal um $\pm 0,1\%$ von den theoretischen Sinuswerten ab. Gleiche Temperaturkoeffizienten für alle Widerstände einer Kette garantieren ein unverändertes Teilungsverhältnis bei Temperaturschwankungen. Der Gesamtwiderstand einer Kette beträgt 10 kOhm. Die Vorzeichen $+$ und $-$ werden durch Umpolen der Gleichspannung eingeführt. Der in Abb. 1 gezeichnete Kommutator wird durch ein Stromstoßrelais gebildet, das bei jedem zugeführten Stromimpuls das Vorzeichen wechselt. Die Spannung an der Widerstandskette kann über ein Potentiometer P (5 kOhm) von 0 bis 20 Volt geregelt werden; das entspricht Amplituden A_h und B_h zwischen 0 und 5000. Ein Grob-Feintrieb 1:10 und eine Skala von 11 cm \oslash erleichtern das Einstellen der A_h und B_h an P . Sehr genau kann man einstellen, wenn man das Röhrenvoltmeter zur A_h -Anzeige benutzt. Damit lassen sich A_h -Werte von 10 bereits mit 2% Genauigkeit einstellen.

Das Abtasten der x -Koordinate geschieht auf die übliche Weise: Man führt die Abgriffe der Widerstandskette an die Kontakte eines Stufenschalters I. Verstellt man den Rotor um einen Kontakt, so bewegt man sich in der x -Richtung um $1/72$ weiter. Während an den Stufenschalter I die Widerstände in der Sinusfolge angeschlossen sind,

gibt eine zweite Kontaktebene (II in Abb. 1) die Widerstände derselben Kette in der Cosinusfolge wieder. Man hat damit die Möglichkeit, mit einem einfachen Umschalter S_1 die Sin- oder Cos-Funktion derselben Amplitude A_h zu erhalten. Eine dritte Kontaktebene (III) steuert das Vorzeichenrelais. Es genügen 36polige Schalter. Nach 2 Umdrehungen hat man das Periodenintervall durchlaufen. Ein Tastenschalter erlaubt es, das Vorzeichen von Hand einzustellen. Eine Kontrolllampe zeigt das jeweils eingestellte Vorzeichen an.

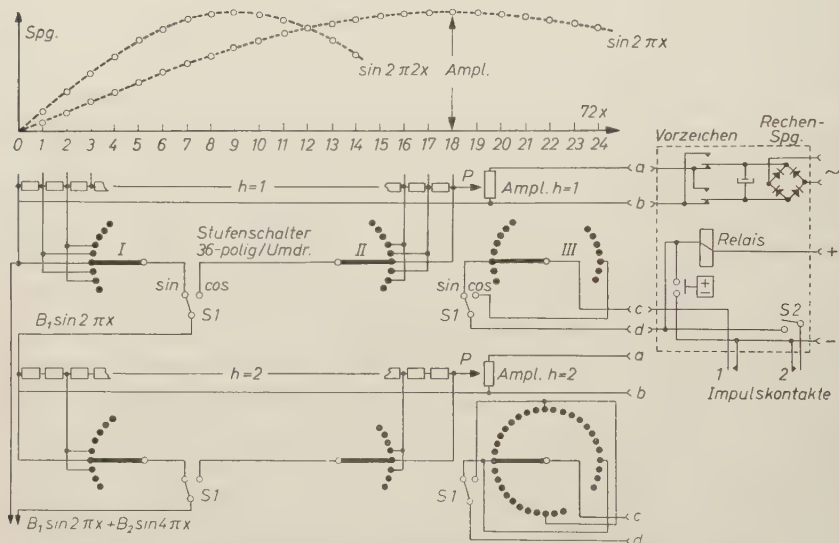


Abb. 1. Prinzipschaltung der Rechenmaschine. Die Widerstandskette $h = 1$ wird über den Rotor I abgegriffen (Kurve darüber für $\sin 2\pi x$). Schalterpunkt 19 ist mit 17, 20 mit 16 usw. verbunden; 36 mit 0. Für $h = 2$ (Kurve für $\sin 2\pi 2x$) ist das Maximum schon bei Stellung 9 von Rotor I erreicht. Bei jedem Spannungsnulldurchgang ($h = 1$: bei 0 und 36; $h = 2$: bei 0, 18, 36 usw.) Vorzeichenwechsel über Schaltebene III. Alle Rotoren I, II und III (je 18 Stück) laufen synchron. Die Addition entsteht durch Reihenschaltung der Stufen $h = 1$ und $h = 2$ usw. bis $h = 18$.

Die Ordnungen $h > 1$ bis $h = 18$ werden in ähnlichen Bausteinen erzeugt. Es ändert sich nur die Reihenfolge der Rotoranschlüsse. Die Grundwelle $h = 1$ erhält man, wenn man die Widerstände der Reihe nach abgreift; $h = 2$ ergibt sich, wenn man jeden zweiten Widerstandswert abgreift usw. Der in Abb. 1 gestrichelte Teil der Bausteine ist für alle h gleich ausgeführt. Die Addition von Grund- und Oberwellen geht aus der Abbildung hervor. Insgesamt enthält die Maschine

19 Bausteine für die Ordnungen 0 bis 18. 54 Kontaktebenen werden für den rotierenden 36poligen Schalter benötigt. Wir benutzen 34polige Telefonschrittschaltwerke (Uniselektoren), die sich leicht in 36polige durchgehende Schalter umbauen lassen. Die Schrittschaltwerke sind impuls gesteuert und erlauben damit eine weitgehende Automatisierung. Die Schaltwerke sind mechanisch über Zahnräder gekoppelt, um gegenseitige Verdrehungen der Rotoren zu verhindern. Die Rotorstellung kann an einem nach außen geführten Zeiger abgelesen werden. Der Zeiger gibt die Werte $x = n/72$ an.

3. Eine einfache Erweiterung der Rechenkapazität

Die Rechenmaschine enthält noch drei sehr einfache Zahlenspeicher. Jeder Speicher kann an jedem der 72 Stützpunkte einen Funktionswert aufnehmen. Die Speicherwerte können zu den eingestellten Maschinenwerten addiert oder von ihnen subtrahiert werden.

Der Speicher besteht aus Kondensatoren, die auf die Funktionswerte aufgeladen werden. (Das Kondensatorfabrikat ist sehr sorgfältig auszuwählen. Da viele Fabrikate dielektrische Nachwirkungen zeigen, können Fehler von mehreren Prozenten entstehen.) Die Zeitkonstante beim Entnehmen der Speicherwerte ist so groß, daß kaum meßbare Fehler entstehen können. Zusätzlich wird ein gewisser Entladungsfehler vorkorrigiert. Die Übertragung der 72 Stützpunktwerte in den Speicher geschieht in weniger als einer Minute.

4. Die Funktionen mit Ordnungen $h > 18$

Die stützpunktmäßige Darstellung ($x = n/72$) der Funktionen und die Impulssteuerung des Vorzeichens erlauben es, Funktionen beliebig hoher Ordnungen durch Ordnungen $h \leq 18$ darzustellen. Das zeigen die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \sin_{\cos} 2\pi h(n/72) &= (-1)^n \frac{-\sin}{\cos} 2\pi(36-h)n/72 \quad \text{für } 18 \leq h \leq 36 \\ &= (-1)^n \frac{\sin}{\cos} 2\pi(h-36)n/72 \quad 36 \leq h \leq 54 \\ &= \frac{-\sin}{\cos} 2\pi(72-h)n/72 \quad 54 \leq h \leq 72. \quad (1) \end{aligned}$$

Darüber hinaus gelten die Gleichungen für höhere h entsprechend ihren Kongruenzen modulo 72.

Für $18 < h < 54$ enthalten die Gleichungen einen Faktor $(-1)^n$. Das bedeutet, daß man bei jedem Schritt vom Stützpunkt $n/72$ auf den nächsten $(n+1)/72$ das Vorzeichen wechseln muß, unabhängig vom Vorzeichenwechsel über den Schritthalter III. Das ist bei der

Impulssteuerung leicht durchführbar. Man gibt jeweils nach dem Schalten auf den nächsten Stützpunkt verzögert zusätzlich einen Impuls auf das Vorzeichenrelais (eine Verzögerungszeit von 0,1 Sekunde stört die normale Vorzeichenänderung nicht mehr).

Die h -Erhöhung eines Bausteins geschieht durch einen einfachen Schalter $S2$ (Abb. 1), der die Zusatzimpulse auf das Vorzeichenrelais durchläßt. Der allgemeine Baustein für die Ordnung h ($0 \leq h \leq 18$) gilt dann für die weiteren Ordnungen $36 \pm h + 72k$ und $\pm h + 72k$ mit beliebig ganzzahligem k . Neben der Stellung von $S2$ ist das Vorzeichen der Amplitude zu beachten (siehe Tab. 1, S. 225).

5. Verfeinerung der Intervallteilung auf $n/144$

Die geraden Stützpunktstellen $2n/144$ entsprechen selbstverständlich den Werten $n/72$ und brauchen hier nicht mehr betrachtet zu werden.

Die ungeraden Stützpunktstellen $(2n+1)/144$ berücksichtigt man durch die Einführung eines von h abhängigen Phasengliedes zur $n/72$ -Teilung:

$$\begin{aligned} A_h \sin 2\pi h \frac{2n+1}{144} &= \left(A_h \cos 2\pi \frac{h}{144} \right) \cdot \sin 2\pi h \frac{n}{72} \\ &\quad + \left(A_h \sin 2\pi \frac{h}{144} \right) \cdot \cos 2\pi h \frac{n}{72} \\ &= C_h \cdot \sin 2\pi h \frac{n}{72} + S_h \cdot \cos 2\pi h \frac{n}{72}. \end{aligned}$$

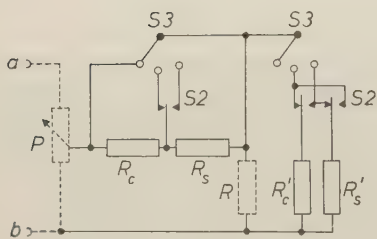


Abb. 2. Zusätzliche Schaltelemente für die Teilung $1/144$. $S3$ unterteilt die Spannung am Potentiometerabgriff in den Verhältnissen $1 : (\cos 2\pi h/144) : (\sin 2\pi h/144)$. Die Widerstände R_c, R_c', R_s und R_s' sind so bemessen, daß für jede Stellung von $S3$ die Belastung des Potentiometers P konstant gleich R bleibt. Die Sinus-Widerstandskette ist durch R angedeutet

Die A_h (bzw. B_h) hat man jetzt durch Amplituden der Form

$$C_h = A_h \cos 2\pi h/144$$

$$\text{und} \quad S_h = A_h \sin 2\pi h/144$$

zu ersetzen. Da diese Amplituden nur von h abhängen, kann man sie durch feste Widerstandskombinationen nach Abb. 2 darstellen. Mit dem dreistufigen Schalter $S3$ (2×19 Schaltebenen) kann man die Amplituden A_h (bzw. B_h), C_h oder S_h aller Stufen einstellen. Zunächst gilt das für $h \leq 18$. Für höhere h kommt man ebenfalls mit diesen Werten aus, jedoch sind für die Bereiche

$18 < h < 54$ sin und cos zu vertauschen. Das geschieht automatisch bei der Bedienung von $S\ 2$. Die Vorzeichen müssen jedoch beachtet werden (Tab. 1).

Tabelle 1. Vorzeichenschema

Ordnung h	Intervallteilung			
	$n/72 = 2n/144$ A_h	B_h	$(2n + 1)/144$ C_h	S_h
0—18	+	+	+	+
19—36	+	—	+	—
37—54	+	+	—	—
55—72	+	—	—	+
73—90	+	+	—	—
91—108	+	—	—	+
109—126	+	+	+	+
127—144	+	—	+	—

$$A_h \cos 2\pi(2n + 1)/144 = C_h \cos 2\pi n/72 - S_h \sin 2\pi n/72$$

$$B_h \sin 2\pi(2n + 1)/144 = S_h \cos 2\pi n/72 + C_h \sin 2\pi n/72$$

6. Bemerkungen zur Bestimmung von Strukturamplituden

Da die h nicht beschränkt sind, kann man Gitter und reziprokes Gitter in der $1/72$ -Teilung vertauschen, indem man die Variablen h und n vertauscht. Damit hat man die Möglichkeit, Strukturamplituden zu berechnen (natürlich zunächst ohne Berücksichtigung der $\sin \theta/\lambda$ -Abhängigkeit). Die Atomschwerpunkte müssen auf die Stützpunkte des Gitters gelegt werden; die Genauigkeit ist daher bei allgemeinen Parameterwerten nicht sehr groß. Bei höheren Indizes, bei kleinen Werten der Strukturamplituden und einer größeren Atomzahl können sogar die Vorzeichen falsch werden. Zur Verbesserung kann man entweder die Ortslagen interpolieren⁷ oder mit hypothetischen Atomen rechnen^{8, 9}. Man kann auch — wie oben bei der $1/144$ -Teilung — die Abweichungen ε der Parameter von den Stützpunktwerten durch eine Phasenverschiebung erfassen:

$$A_h^{\sin} \cos 2\pi h(n + \varepsilon)/72 = (A_h \cos 2\pi \varepsilon h/72) \cdot \frac{\sin}{\cos} 2\pi n h/72 \\ + (A_h \sin 2\pi \varepsilon h/72) \cdot \frac{\cos}{\sin} 2\pi n h/72.$$

⁷ C. A. BEEVERS and H. LIPSON, The use of FOURIER strips for calculating structure factors. Acta Crystallogr. 5 (1952) 673—675.

⁸ D. SAYRE, The calculation of structure factors by FOURIER summation. Acta Crystallogr. 4 (1951) 362—367.

⁹ W. HOPPE, Die Berechnung von Strukturfaktoren in FOURIER-Synthetisatoren mit Stützpunktgittern oder mit BEEVERS-LIPSON-Streifen. Z. Kristallogr. 106 (1955) 266—270.

Da hier h mit n vertauscht ist, so müssen die modifizierten Amplituden bei jedem Schritt von h auf $h + 1$ geändert werden. Das ist prinzipiell mit Hilfe der angebrachten Skalen möglich, jedoch dürfte die Berechnung nach dieser Art ziemlich umständlich sein, besonders bei einer größeren Anzahl von Atomen.

Einige Beispiele

1. Der linke Teil der Abb. 3 zeigt für $h = 5$, wie aus einer der Gl. (1) eine entsprechend höhere Ordnung entsteht. Aus $h = 5$ wird $h = 36 - 5$ durch Vorzeichenwechsel erzeugt. In den schwarzen Punkten ($n = \text{gerade bei sin}$) unterscheiden sich $h = 5$ und $h = 31$ durch ihre Vorzeichen.

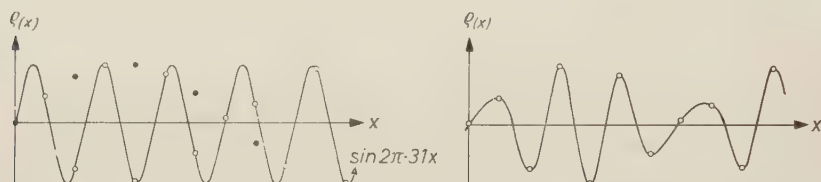


Abb. 3. Im $1/72$ -Gitter entsteht die Ordnung $h = 31$ aus $h = 5$, indem man an den geraden Stützpunktstellen der Ordnung $h = 5$ (schwarze Punkte im linken Teil der Abbildung) die Vorzeichen wechselt. Durch Verbinden der Stützpunktwerte der Ordnung $h = 31$ entsteht die Kurve im rechten Teil der Abbildung. Die Anzahl der Stützpunkte genügt nicht mehr, um die Ordnung 31 richtig wiederzugeben

Die 31. Ordnung liegt schon wesentlich über dem Auflösungsvermögen der Maschine ($1/72$ -Teilung). Das zeigt der rechte Teil der Abb. 3. Man erhält diese Kurve, wenn man die Stützpunktwerte durch einen möglichst glatten Kurvenzug verbindet. Die Ordnung 31 scheint hier mit der Ordnung 5 moduliert zu sein, was natürlich nur eine Folge der $1/72$ -Teilung ist.

Erst in der $1/144$ -Teilung erhalten die Ordnungen 18 bis 36 ihre volle Bedeutung zurück.

2. Die Bedeutung der höheren h liegt bekanntlich hier hauptsächlich in der Korrektur von Ortskoordinaten und Kurvengestalt. Das zeigt das Beispiel der Abb. 4. Die theoretische Funktion besteht aus zwei dreieckigen Zacken¹⁰ im Abstand $x = 0,060$. Die Halbwertsbreite beträgt rund $1,5/72$, ist also größer als der Stützpunkt Abstand.

¹⁰ Es wurde hier absichtlich eine Kurvenform gewählt mit anfänglich schwacher Reihenkonvergenz.

In der Synthese mit den Wellen bis $h = 18$ (oberer Teil der Abb. 4) sind die Maxima schon gut getrennt. Ihr Abstand beträgt $x = 0,064$, wobei beide Maxima aus ihrer richtigen Lage ungefähr um $\Delta x = 0,002$ verschoben sind. Fügt man die Wellen bis $h = 36$ hinzu, so sind Lage (Abstand $x = 0,060$) und Form der gesuchten Maxima schon sehr gut approximiert.

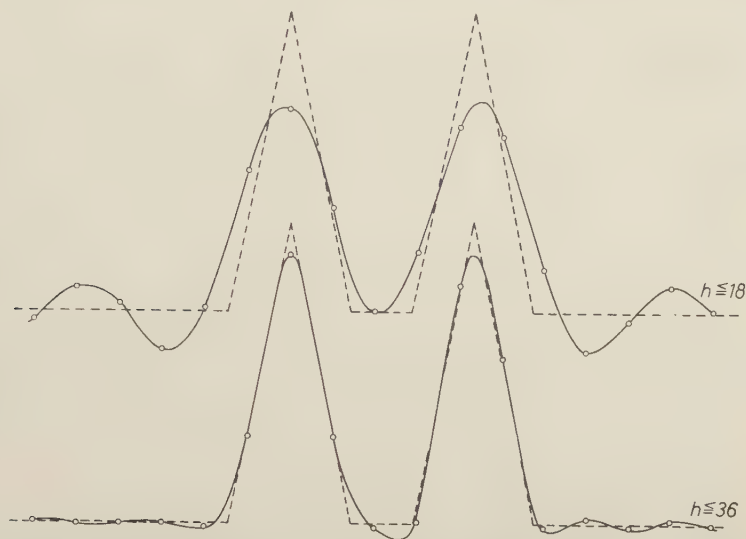


Abb. 4. Synthese im $1/72$ -Gitter einer Funktion, die aus zwei dreieckigen Zacken (gestrichelter Verlauf) besteht. Im oberen Teil wurde die Synthese bei $h = 18$, im unteren Teil bei $h = 36$ abgebrochen

In diesem Beispiel würde man die Maxima auch dann noch getrennt sehen, wenn der Abstand merklich kleiner als 4 Stützpunktstellen wäre.

Für die Halbwertsbreite $1,5/72$ sind die Abbruchswellen in größerer Entfernung bereits so klein, daß sie in der graphischen Darstellung nicht mehr zu sehen sind. Die Tab. 2 gibt einen Ausschnitt aus den Rechenergebnissen wieder. Sie ist gleichzeitig ein Beispiel für die Genauigkeit der Rechenmaschine.

Tabelle 2
(Zum Beispiel 2)

$72x$	0	1	2	3	4	5	6
Σ	1755	563	-31	-3	1580	1095	-30
$72x$	24	25	26	27	28	29	30
Σ	-0,4	-4,4	1,4	-7,1	5,2	-3,6	0,9

Rechenzeit zum Beispiel 2, für die Synthese bis $h = 18$ etwa 22 Minuten.

Zusätzliche Rechenzeit für die Synthese bis $h = 36$ etwa 14 Minuten.

Das Einstellen der Amplituden geht wesentlich schneller, wenn man mit geringeren Genauigkeiten auskommt.

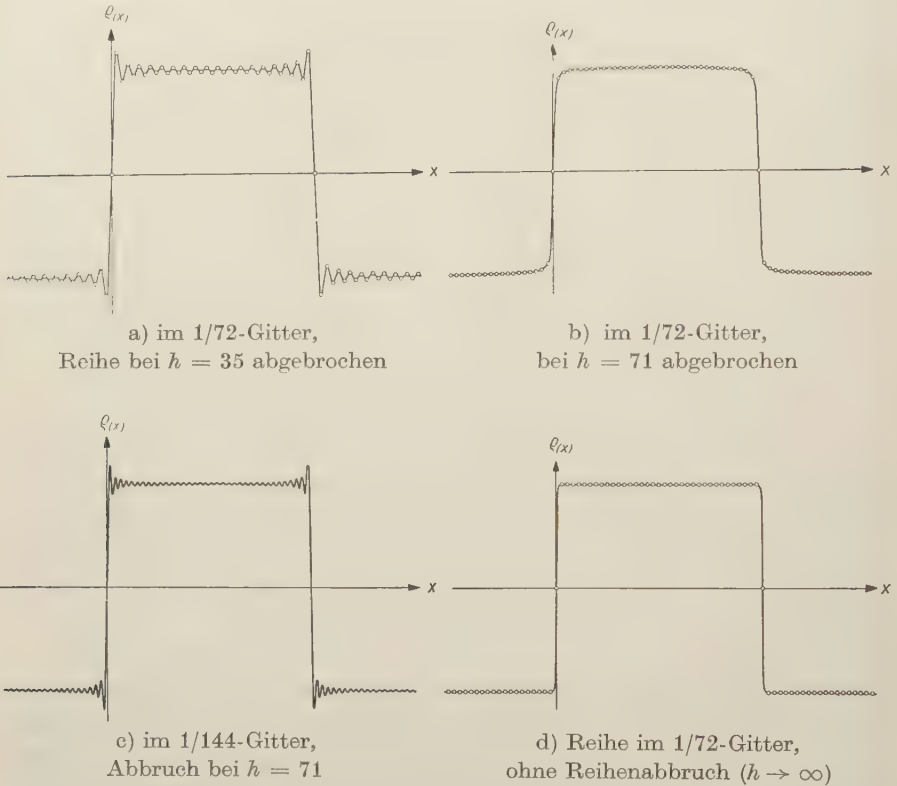


Abb. 5. Verschiedene Synthesestadien der Rechteckfunktion

3. Am Beispiel der sehr langsam konvergenten Rechteckfunktion kann man den Einfluß steigender Ordnungen gut verfolgen. Die Funktion ändert sich sehr stark in einem Bereich, der wesentlich schmäler ist, als jede Intervallteilung. Die Abb. 5a zeigt eine Synthese im 1/72-Gitter, wobei die Reihe nach der 35. Ordnung abgebrochen wurde. Die Abbruchswellen sind deutlich zu sehen. Mit weiter zunehmender Gliederzahl beruhigt sich der Kurvenverlauf scheinbar immer mehr. Bei $h_{\max} = 71$ verläuft die Kurve dann sehr glatt (Abb. 5b). Der Ansatz zum GIBBSschen Phänomen (Überspringen des Funktionswertes

an Unstetigkeitsstellen), der bei der Abb. 5a gut zu erkennen war, scheint verschwunden zu sein. Erst die ungeraden Stützpunkte des 1/144-Gitters (Abb. 5c) bringen das wieder zum Vorschein. Man sieht, daß die Teilpunkte des 1/72-Gitters in Abb. 5b nurmehr die innere Enveloppe der Funktion lieferten. Es hat den Anschein, als wäre die Funktion mit einem künstlichen Konvergenzfaktor (z. B. Rechen-temperatur) behandelt. Mit weiter zunehmender Gliederzahl wird die Reihe im 1/72-Gitter wieder unruhiger, beruhigt sich wieder und so fort. Abb. 5d zeigt die Synthese, wie sie für $h \rightarrow \infty$ aussehen muß. Alle Amplituden der Ordnungen

$$h \equiv \pm h_0 \pmod{72} \quad 0 \leq h_0 \leq 36$$

werden zusammengefaßt:

$$B_{h_0}^{\infty} = B_{h_0} - B_{72-h_0} + B_{72+h_0} - B_{144-h_0} + B_{144+h_0} - + \dots$$

und an einer Stelle der Maschine eingegeben. Die Amplitudenreihen konvergieren derart, daß die 36 Amplituden $B_{h_0}^{\infty}$ an den Stützpunkten die Rechteckfunktion wiedergeben.

Tabelle 3. *Testreihe mit 19 cos-Gliedern*

72 x	Reihenwerte		Fehler	72 x	Reihenwerte		Fehler
	theor.	Maschine			theor.	Maschine	
0	355,3	357	1,7	18	0	0	0
1	192,9	193	0,7	19	-112,0	-113,8	-1,8
2	0	-0,3	-0,3	20	-225,4	-228	-2,6
3	144,7	142,5	-2,2	21	-253,7	-255,5	-1,8
4	428,7	429	0,3	22	0	0	0
5	397,8	399	1,2	23	418,8	420	1,2
6	0	-0,3	-0,3	24	549,4	551	1,6
7	-445,0	-448	-3,0	25	267,5	268	0,5
8	-666,1	-669	-2,9	26	0	-0,1	-0,1
9	-525,5	-527	-1,5	27	24,7	25,6	0,9
10	0	-0,5	-0,5	28	77,2	78,2	1,0
11	613,3	616	2,7	29	-33,5	-33,4	0,1
12	798,0	802	4,0	30	0	-0,7	-0,7
13	432,8	433	0,2	31	375,5	379	3,5
14	0	-0,6	-0,6	32	682,1	686	3,9
15	-73,2	-72,9	0,3	33	490,3	492	1,7
16	70,1	70,5	0,4	34	0	0,3	0,3
17	101,3	101,5	0,2	35	-339,0	-342	-3,0
				36	-428,1	-430	-1,9

4. Beispiel einer Testreihe mit cos-Gliedern.

Mit den Eingangswerten A_h für $0 \leq h \leq 18$:

$h = 0-9$: 93,2; -26,7; 20,5; 26,7; -9,2; 165; 125,3; 33,7; -248; -5,7;

$h = 18-10$: 93,2; -26,7; 20,5; 26,7; -9,2; 165; 125,3; 33,7; -248;

erhält man (Tab. 3) einen größten Fehler von ± 4 , d. h. $\pm 0,3\%$ von $\Sigma |A_h| = 1501$ und einen mittleren Fehler von $\pm 1,8$ (0,1 %).

Aus den Tabellenwerten kann man erkennen, daß noch kleine systematische Fehler in der Maschine enthalten sind, da im allgemeinen die Zahlenwerte von der Maschine zu hoch angegeben werden.

Herrn Prof. Dr. P. RAMDOHR bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Ermöglichung dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung aus Institutsmitteln. Ferner danke ich ihm und Herrn Dr. W. BERDE-SINSKI für das entgegengebrachte große Interesse und nicht zuletzt Fr. M. SCHMITT für die sehr wertvolle Unterstützung beim Verdrahten und beim Zusammenbau des Gerätes.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Heidelberg,
Röntgenabteilung

The Structure of Dibarium Cupric Formate Tetrahydrate, $\text{CuBa}_2(\text{COOH})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

By R. V. G. SUNDARA RAO, K. SUNDARAMMA and G. SIVASANKARA RAO*

With 4 figures

(Received December 20, 1957)

Auszug

Die vollständige Kristallstruktur des Dibariumcupriformiat-Tetrahydrats $\text{CuBa}_2(\text{COOH})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, einer paramagnetischen Kristallart mit einem Molekül je Elementarzelle, wurde mit Hilfe der Röntgenmethoden bestimmt. Alle Atomkoordinaten (s. Tab. 1, S. 234) wurden aus $(hk0)$ - und $(h0l)$ -Projektionen erhalten und bis zu einem restlichen Diskrepanzindex von 14,8 % bzw. 13,8 % verfeinert.

Abstract

Dibarium cupric formate $\text{CuBa}_2(\text{COOH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is a paramagnetic crystal with a single molecule in the unit cell. The complete structure has been determined by X-ray methods. All the co-ordinates have been obtained from the two $(hk0)$ and $(h0l)$ projections which were refined upto residual discrepancy factors of 14.8% and 13.8% respectively.

1. Introduction

The crystal, dibarium cupric formate, $\text{CuBa}_2(\text{COOH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is of paramagnetic interest. Simultaneous with the paramagnetic resonance studies on this crystal by one of the authors (Miss K. SUNDARAMMA) in these laboratories, it was proposed to determine the structure of this crystal by X-ray methods. The results of the investigations are reported in this paper.

The crystal belongs to the triclinic pinacoidal class¹. Well-developed crystals of this substance have been prepared by slow crystallization out of a mixed solution of the separate formates in the presence of formic acid.

* Present Address: Lecturer, Physics Department, Sri Venkateswara University, Tirupati, (South India).

¹ P. v. GROTH, Chemische Kristallographie 3 (1910) 24.

2. Experimental procedures

Using $\text{CuK}\alpha$ radiation, oscillation, rotation and WEISSENBERG photographs with three well defined edges of the crystal were obtained for determining the geometrical constants of the crystals as well as collecting the intensity data. Because of the considerable absorption by the crystal, the specimens used in the experiments were carefully ground into accurate cylinders of diameters of the order of 0.1 mm giving a μr value of about 12 to 14. The unit cell dimensions have been determined from high angle WEISSENBERG photographs and the linear dimensions have been checked against the values obtained from good oscillation photographs. The results thus obtained give:

$$\begin{aligned} a &= 8.75 \pm 0.05 \text{ \AA}; & \alpha &= 99^\circ 3' \pm 15' \\ b &= 7.16 \pm 0.04 \text{ \AA}; & \beta &= 109^\circ 21' \pm 15' \\ c &= 6.88 \pm 0.04 \text{ \AA}; & \gamma &= 82^\circ 20' \pm 15'. \end{aligned}$$

The morphological (GROTH¹) and the X-ray unit cells are not identical. The matrix

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

transforms the GROTH axes, indices and unit cell to those based on the X-ray unit cell. The derivation of the same has been explained in an earlier note on this crystal².

The density was determined by the floatation method which gave 2.85 g/cm³ and combining this with the X-ray unit cell data, we get one molecule per unit cell and the correct density as 2.76 g/cm³. This crystal is thus one of the rarer cupric salts having a single molecule in the unit cell and hence a single type of crystalline electric field which gives rise to its paramagnetic interest. The space group of this crystal is $P\bar{1}$. This is suggested by the chemical formula as well as GROTH's classification of the crystal as pinacoidal and completely confirmed by the subsequent structure analysis.

The intensities of the ($hk0$) and ($h0l$) reflections have been measured by visual methods using standard intensity scales, yielding data which is accurate to about 10%. They were corrected for absorption using JAMES and BRINDLEY Tables corresponding to the proper μr values.

² K. SUNDARAMMA (Miss), K. VEDAM and R. V. G. SUNDARA RAO, Preliminary report on the structure of dibarium cupric formate. Current Sci. **26** (1957) 315—316.

The existence of the comparatively heavy Ba atom suggested the use of the PATTERSON function as the obvious method of approach.

Accordingly, PATTERSON projection maps were made with the ($hk0$) and the ($h0l$) data which unmistakably revealed the copper—barium and barium—barium vectors.

In the ($hk0$) projection³, two heavy peaks were shown, one at (.65, .267) and the other at (.70, .467), the peak at (.70, .467) being heavier than the other. In the ($h0l$) PATTERSON map also there were two heavy peaks at (.70, .80) and at (.65, .10) the former being heavier than the latter. From the chemical formula, it is obvious that Cu can occupy either (a) the origin, (b) an edge centre or (c) a face centre. From the usual PATTERSON maps, it is obvious that one cannot determine the copper position and all the three possibilities have to be considered. While the plausible assumption that the heavier peak at (.70, .467, .80) corresponds to Ba—Ba vector and the lower one at (.65, .267, .10) to Cu—Ba vector, the actual position of the Ba could be fixed only after the correct identification of the Cu position.

To decide between the above ambiguities all the three possible positions for Cu were tried in succession as follows: Assuming that Cu is at the origin and considering the ($hk0$) projection, say, and making the plausible assumption that the lower peak at (.65, .267) is the Cu—Ba vector, we get the coordinates ($x = .65$, $y = .267$) themselves for the possible position of Ba. The contributions of the two atoms Cu and Ba alone to the various ($hk0$) reflections were calculated and comparing them with the observed structure factors (on a relative scale), an approximate scale factor was first obtained. The observed structure factors were then put on an absolute scale and compared with the Cu and Ba contributions alone. The agreement was not satisfactory. Using the second alternative, viz., Cu at (0, .5, z) ($z = 0$ or 0.5) which gives for Ba ($x = .35$, $y = .233$), a similar calculation was made which showed encouraging qualitative correspondence between the observed structure factors and the Cu and Ba contributions.

Similarly, in the ($h0l$) PATTERSON the assumption of Cu at ($x = 0$, $z = 0.5$) and the consequent Ba position at ($x = .35$, $z = .40$) proved much better than copper at (0, 0) and hence Ba at (.65, .10).

Hence the tentative positions for Cu and Ba were taken as (0, 0.5, 0.5) and (.35, .233, .40) respectively. With the signs obtained by

³ Co-ordinates used throughout in this paper are fractions of the corresponding cell edges.

calculating the contributions of Ba and Cu for the various reflections (which determined nearly 80% of the latter), FOURIER maps have been made for both ($h k 0$) and ($h 0 l$) projections which yielded the first sets of trial coordinates for the rest of the atoms. Trial structure factor calculations with these positions yielded 10% more of the signs. From this stage onwards, the structure was determined by repeated difference syntheses. The following are the final co-ordinates for all the atoms.

Table 1

	x	y	z
Cu	0	0.5	0.5
Ba	0.35	0.233	0.40
C ₁	0.386	0.051	0.090
C ₂	0.90	0.144	0.124
C ₃	0.248	0.716	0.360
O ₁	0.308	0.191	-0.024
O ₂	0.536	0.030	0.172
O ₃	0.014	0.272	0.252
O ₄	0.756	0.181	0.034
O ₅	0.328	0.856	0.45
O ₆	0.168	0.626	0.45
W ₁	0.823	0.700	0.378
W ₂	0.500	0.508	0.296

3. Comparison of the calculated and observed structure factors

Tables 2 and 3 show the comparative agreement between the observed and the calculated structure factors, F_o and F_c . The observed structure factors have been corrected for extinction, using a least square method which gave a small extinction coefficient $g = 0.0025$ in the formula $I = I_o/(1-2gI_o)$ where I_o is the actual observed intensity and I the correct intensity.

After the first structure factor calculations, the structure factors were divided into five groups according to the $\sin^2\theta_{hkl}$ values, viz., into ranges of $\sin^2\theta_{hkl}$ (0-0.2), (0.2-0.4), (0.4-0.6), (0.6-0.8), (0.8-1.00) and for each range $\frac{\sum |F_c^{\text{cold}}|}{\sum F_o}$ was calculated and plotted against the mean value of $\sin^2\theta$ for the corresponding range. This gave a temperature factor coefficient $\beta = 1.5$ for both projections where $\beta = B/\lambda^2$ in the usual formula: $F_c = F_c^{\text{cold}} e^{-\frac{B}{\lambda^2} \sin^2\theta}$.

The F_c 's in the Tables below are corrected with the help of β above and correspond to room temperature values. F_o is the observed

structure factor for the asymmetric unit, while F_c is the calculated structure factor for the same. The R -factors: $\frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ are 14.8% and 13.8% respectively for the $(hk0)$ and $(h0l)$ projections.

HARTREE scattering factors for carbon and oxygen and THOMAS-FERMI scattering factors for copper and barium have been used in the above calculations.

Table 2. $(hk0)$ Reflections

h	k	$ F_o $	F_c	h	k	$ F_o $	F_c	h	k	$ F_o $	F_c	h	k	$ F_o $	F_c
0	1	5.0	3.1	3	3	11.8	-12.8	8	3	14.0	-15.0	4	3	15.2	-15.4
0	2	45.0	-42.9	3	4	29.4	30.4	8	4	2.8	2.3	4	4	12.6	-10.1
0	3	24.0	-24.1	3	5	2.0	0.8	8	5	5.4	5.1	4	5	2.4	-2.4
0	4	39.1	36.5	3	6	9.8	-12.8	8	6	2.4	4.1	4	6	16.4	18.4
0	5	5.1	5.2	3	7	3.3	-6.1	9	1	9.6	-6.3	4	7	3.0	-0.5
0	6	9.0	-5.4	3	8	8.8	7.8	9	2	6.2	-6.1	4	8	5.3	-5.3
0	7	10.0	-9.7	4	1	29.2	-36.1	9	3	2.2	1.4	5	1	37.0	-36.7
0	8	7.7	7.5	4	2	29.5	29.5	9	4	8.4	8.4	5	2	6.9	-3.6
0	9	1.9	1.1	4	3	10.6	11.9	9	5	2.1	-3.6	5	3	17.5	23.8
1	0	16.0	-24.0	4	4	4.0	4.0	10	1	1.9	-2.5	5	4	5.1	9.8
2	0	13.0	-8.7	4	5	20.6	-24.4	10	2	8.8	9.8	5	5	15.0	-17.1
3	0	42.7	44.0	4	6	3.7	4.3	10	3	1.4	-0.3	5	6	3.0	-6.5
4	0	10.0	-11.4	4	7	8.2	8.1	10	4	3.2	-3.8	5	7	3.0	2.1
5	0	3.2	4.5	4	8	1.6	1.7	1	1	15.0	7.7	6	1	7.6	11.7
6	0	30.0	29.4	5	1	19.9	19.5	1	2	18.0	21.0	6	2	7.1	-7.6
7	0	10.6	-12.6	5	2	3.0	5.7	1	3	30.0	-29.4	6	3	15.2	-15.2
8	0	8.8	8.0	5	3	20.0	-23.3	1	4	18.1	-18.5	6	4	9.4	12.3
9	0	8.6	7.7	5	4	4.0	-0.9	1	5	9.6	7.1	6	5	5.0	7.4
10	0	5.1	-5.1	5	5	9.5	13.5	1	6	20.2	17.5	6	6	< 1.0	-0.5
1	1	49.4	-57.5	5	6	4.7	8.7	1	7	3.0	-2.0	6	7	5.5	-7.1
1	2	13.8	-14.6	5	7	6.4	-6.3	1	8	9.7	-7.4	7	1	2.0	2.0
1	3	34.6	37.6	5	8	3.9	-3.9	2	1	60.0	-59.7	7	2	12.2	15.2
1	4	3.9	-6.7	6	1	20.6	-21.0	2	2	28.0	30.3	7	3	2.8	-5.1
1	5	31.8	-34.5	6	2	16.8	-14.3	2	3	18.4	16.4	7	4	8.6	-9.2
1	6	2.6	1.5	6	3	< 3.0	0.6	2	4	18.1	20.7	7	5	3.2	-3.0
1	7	12.6	10.9	6	4	15.4	17.2	2	5	25.8	-26.7	7	6	7.0	7.7
1	8	5.1	5.7	6	5	4.4	-8.6	2	6	6.1	-6.1	8	1	15.0	-11.5
1	9	4.1	-5.8	6	6	6.9	-7.4	2	7	10.0	7.1	8	2	1.9	-0.1
2	1	30.6	27.4	6	7	2.3	-3.6	2	8	7.3	8.0	8	3	5.0	4.4
2	2	50.0	46.7	6	8	5.0	7.2	3	1	15.4	20.2	8	4	8.7	8.7
2	3	30.0	-27.0	7	1	11.3	-14.9	3	2	31.4	-30.6	8	5	5.7	-5.7
2	4	13.0	-7.3	7	2	14.9	15.3	3	3	33.2	-32.4	9	1	10.0	7.3
2	5	9.0	4.5	7	3	9.6	13.0	3	4	26.6	21.3	9	2	3.5	-3.5
2	6	20.4	20.2	7	4	9.3	-5.7	3	5	10.3	11.3	9	3	9.0	-9.0
2	7	11.4	-9.2	7	5	9.0	-8.6	3	6	8.9	-6.6	9	4	1.8	2.3
2	8	7.0	-5.2	7	6	7.9	8.1	3	7	10.9	-10.9	10	1	1.9	-2.2
2	9	1.0	0.8	7	7	5.0	5.0	3	8	7.5	4.3	10	2	5.9	7.2
3	1	13.6	-12.2	8	1	9.0	6.9	4	1	8.6	5.7				
3	2	32.0	-35.7	8	2	< 1.0	-0.7	4	2	34.9	29.2				

4. Discussion of the results

While Section 2 gives the main procedures adopted, there are many interesting sidelights that have been encountered during the analysis of the structure.

First and foremost is the effect of the removal of the heavy atoms from the FOURIER maps. After determining the Ba and Cu positions from the PATTERSON, the first FOURIER synthesis for the $(hk0)$ projections was done with the observed structure factors as such. The resulting FOURIER map is shown in Fig. 1.

Table 3. (*h*0*l*) Reflections

<i>h</i>	1	$ F_o $	F_o	<i>h</i>	1	$ F_o $	F_o	<i>h</i>	1	$ F_o $	F_o	<i>h</i>	1	$ F_o $	F_o
0	1	56.0	-54.3	4	6	8.7	5.7	$\bar{2}$	6	< 2.0	-1.5	$\bar{7}$	1	14.5	12.3
0	2	30.3	26.6	5	1	6.8	6.8	$\bar{2}$	7	6.8	9.4	$\bar{7}$	2	5.1	-6.2
0	3	3.0	6.9	5	2	14.2	-12.7	$\bar{2}$	8	5.2	-5.2	$\bar{7}$	3	3.0	-4.6
0	4	12.7	-13.7	5	3	13.7	13.7	$\bar{3}$	1	30.6	-29.4	$\bar{7}$	4	9.0	12.9
0	5	18.5	16.5	5	4	6.0	-6.7	$\bar{3}$	2	20.0	16.4	$\bar{7}$	5	10.0	-9.8
0	6	10.4	-8.4	5	5	< 1.0	-0.2	$\bar{3}$	3	12.6	13.6	$\bar{7}$	6	10.0	9.1
0	7	< 2.0	1.8	5	6	5.6	3.2	$\bar{3}$	4	7.5	-7.5	$\bar{7}$	7	6.6	-6.6
0	8	3.0	5.3	6	1	34.0	-32.8	$\bar{3}$	5	16.9	20.5	$\bar{7}$	8	< 2.0	2.4
1	1	10.0	-16.7	6	2	11.7	12.3	$\bar{3}$	6	5.8	-5.8	$\bar{8}$	1	11.3	-11.0
1	2	45.5	41.3	6	3	8.5	-7.5	$\bar{3}$	7	< 2.0	-2.5	$\bar{8}$	2	16.0	16.1
1	3	39.5	-39.5	6	4	< 1.0	0.7	$\bar{3}$	8	6.0	7.0	$\bar{8}$	3	14.0	-13.4
1	4	36.2	34.2	6	5	5.5	4.6	$\bar{4}$	1	36.0	35.6	$\bar{8}$	4	5.9	6.6
1	5	16.4	-15.4	7	1	7.3	6.3	$\bar{4}$	2	26.5	-31.2	$\bar{8}$	5	< 1.5	-1.1
1	6	6.0	4.6	7	2	3.7	3.0	$\bar{4}$	3	3.3	8.3	$\bar{8}$	6	5.0	-7.0
1	7	3.0	3.0	7	3	11.2	-8.0	$\bar{4}$	4	15.3	15.3	$\bar{8}$	7	3.2	5.2
1	8	4.0	-1.3	7	4	10.8	10.0	$\bar{4}$	5	17.2	-20.6	$\bar{9}$	1	3.0	-0.5
2	1	30.2	29.9	8	1	6.0	0.7	$\bar{4}$	6	18.6	21.1	$\bar{9}$	2	4.6	-5.2
2	2	45.0	-48.5	8	2	9.8	-8.9	$\bar{4}$	7	11.3	-11.5	$\bar{9}$	3	5.0	6.8
2	3	12.3	15.0	8	3	9.0	6.5	$\bar{4}$	8	4.2	4.2	$\bar{9}$	4	6.8	-5.6
2	4	< 1.0	0.2	9	1	10.6	-10.6	$\bar{5}$	1	30.6	-28.3	$\bar{9}$	5	< 3.0	3.8
2	5	8.9	-13.1	9	2	9.4	8.8	$\bar{5}$	2	29.8	28.0	$\bar{9}$	6	< 3.0	2.6
2	6	9.0	10.5	10	1	3.0	3.8	$\bar{5}$	3	34.0	-35.1	$\bar{9}$	7	5.8	-5.8
2	7	11.1	-10.1	$\bar{1}$	1	32.0	29.4	$\bar{5}$	4	16.5	21.0	$\bar{10}$	1	4.6	6.1
3	1	31.5	-34.8	$\bar{1}$	2	40.8	-41.2	$\bar{5}$	5	8.0	-6.8	$\bar{10}$	2	2.6	-3.4
3	2	24.0	28.0	$\bar{1}$	3	14.7	12.8	$\bar{5}$	6	3.0	-5.7	$\bar{10}$	3	6.9	-5.6
3	3	5.3	-6.3	$\bar{1}$	4	8.0	0.8	$\bar{5}$	7	5.3	2.6	$\bar{10}$	4	9.2	8.1
3	4	8.0	-5.7	$\bar{1}$	5	13.2	-14.4	$\bar{5}$	8	6.0	-4.6	$\bar{10}$	5	9.4	9.6
3	5	8.6	9.7	$\bar{1}$	6	13.2	11.2	$\bar{6}$	1	18.3	-16.2	$\bar{10}$	6	6.2	6.3
3	6	10.5	-9.5	$\bar{1}$	7	13.0	-13.1	$\bar{6}$	2	5.0	1.9	$\bar{11}$	1	6.6	-7.2
3	7	3.3	2.0	$\bar{1}$	8	6.2	5.6	$\bar{6}$	3	9.8	12.1	$\bar{11}$	2	8.5	7.8
4	1	5.0	1.0	$\bar{2}$	1	32.6	-27.7	$\bar{6}$	4	12.0	18.0	$\bar{11}$	3	5.4	-4.0
4	2	9.6	11.8	$\bar{2}$	2	16.0	21.2	$\bar{6}$	5	9.5	9.5	$\bar{11}$	4	2.2	1.3
4	3	14.0	-15.7	$\bar{2}$	3	52.0	-58.6	$\bar{6}$	6	< 2.0	-2.4				
4	4	24.3	23.2	$\bar{2}$	4	29.5	29.5	$\bar{6}$	7	< 3.0	-3.3				
4	5	8.6	-9.9	$\bar{2}$	5	14.0	-14.0	$\bar{6}$	8	5.4	6.4				

A tentative assignment of the positions of the rest of the atoms was made on the basis of the peaks in the same. But a structure factor calculation showed some very undesirable discrepancies. Hence it was considered worthwhile to eliminate the possible diffraction errors due to the considerably large FOURIER coefficients even at high angles, contributed by the heavy atoms Ba and Cu. Hence the contributions

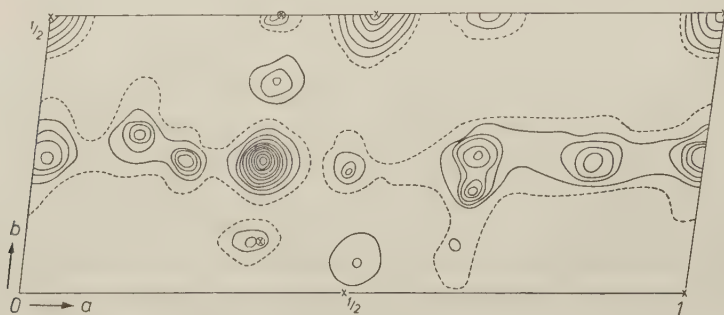


Fig. 1. First (*hk*0) projection with barium and copper. (Alternate contours only drawn for Ba and Cu).

of the Ba and Cu were completely removed from the observed structure factors, thus giving the part contributed by the rest of the structure. A FOURIER synthesis was then made with these as the coefficients and the result is shown in Fig. 2.

The heights of barium and copper which are not shown in Fig. 2 are 6.6 and 2.9 respectively that of an oxygen atom. It is very instructive to find that some of the peaks, such as those marked \otimes in Fig. 2, totally vanished in the second Fourier, although they appear extremely



Fig. 2. First ($hk0$) projection without barium and copper



Fig. 3. Projection of the structure on the (001) plane (barium and copper removed)

well resolved and of good peak heights in the first Fourier. When the second Fourier was interpreted in terms of the formate radicals and water molecules, the agreement between the observed and calculated structure factors improved quite considerably. This indicates that when there is a relatively heavy atom in the structure and its position is known with sufficient accuracy, it is not only desirable but very advisable to remove the heavy atom from the Fourier to avoid false peaks and diffraction errors.

The final FOURIER projections are shown in Figures 3 and 4, without Ba and Cu.

A similar procedure was therefore adopted in the solution of the (*h*0*l*) projection and once a reasonable agreement between F_o 's and F_c 's was found, the structure was refined by iterated ($F_o - F_c$) syntheses. The results have already been given in Section 2.

In the discussion of the structure as such, we find that $O_1 - C_1 = O_2$, $O_3 - C_2 = O_4$ and $O_5 = C_3 - O_6$ form the three formate radicals in the asymmetric unit with the following bond lengths and angles.

$$\begin{array}{ll} C_1 - O_1 = 1.34 \text{ \AA} & C_2 - O_3 = 1.43 \text{ \AA} \\ C_1 = O_2 = 1.24 \text{ \AA} & C_2 = O_4 = 1.23 \text{ \AA} \\ \angle O_1 C_1 O_2 = 124^\circ 20' & \angle O_3 C_2 O_4 = 124^\circ 6' \\ C_3 = O_5 = 1.26 \text{ \AA} & \\ C_3 - O_6 = 1.35 \text{ \AA} & \\ \angle O_5 C_3 O_6 = 123^\circ 30'. & \end{array}$$

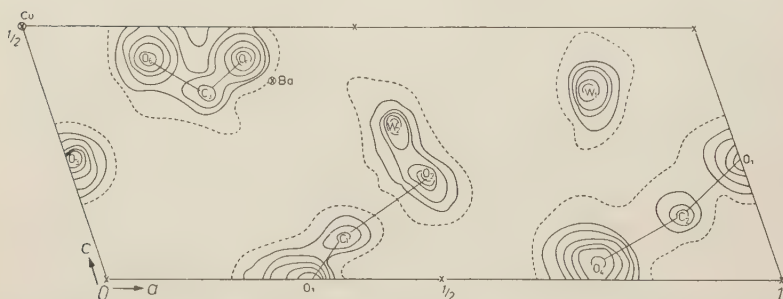


Fig. 4. Projection of the structure on the (010) plane (barium and copper removed)

These distances and angles confirm very closely to the values obtained for the same by other workers.

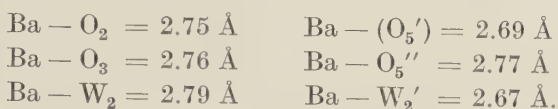
Next, one might consider the configuration of the negative charges around the paramagnetic Cu^{++} ion. There is only one Cu atom in the unit cell which is surrounded more or less octahedrally by six oxygens, four of them coming from formate radicals and the rest being water molecules. The geometry of the slightly distorted octahedron is given by the following octahedral distances and angles, with Cu^{++} at the centre of the octahedron⁴:

$$\begin{array}{ll} Cu - O_3 = 2.18 \text{ \AA}; & \angle O_3 Cu O_6 = 89^\circ 50' \\ Cu - O_6 = 1.97 \text{ \AA}; & \angle O_3 Cu O_7'' = 78^\circ 13' \\ \angle Cu - O_7'' = 2.02 \text{ \AA}; & \angle O_6 Cu O_7'' = 87^\circ 33'. \end{array}$$

⁴ The oxygens with a single dash are obtained by inversion of those given in Table 1 through a centre of symmetry. Those with two dashes are from the adjoining cell. The atom O_1 however is taken from the adjoining cell itself to present the related atoms of the formate radical $O_1 - C = O_2$.

Since Cu occupies a centre of symmetry, the other atoms of the octahedron are obtained by inversion about the copper atom. While the octahedral arrangement is the commonest type of co-ordination in the cupric salts, it is obvious that the presence of only a single paramagnetic ion implies a single type of crystalline electric field which lends interest and importance to the crystal as one of those rare cupric salts with a single paramagnetic ion in the unit cell facilitating an easier quantitative computation of the various paramagnetic properties of the crystal. It is not out of place to mention here that it is this feature that prompted the complete structure analysis of this crystal.

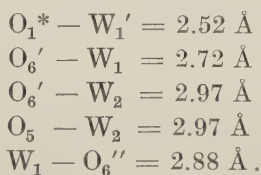
The barium ion also has a more or less octahedral co-ordination from six oxygen atoms as given below⁵:



The average Ba — O distance in this octahedron turns out to be 2.74 Å. It is noteworthy that besides the octahedron thus formed, there are two more oxygens O₁ and W₁' that are at proper co-ordination distances of 2.78 Å and 2.62 Å respectively from barium and it might also be pointed out that O₁, along with O₅', W₁' and W₂ form a sort of distorted tetrahedron with barium at the centre.

Finally it is not out of place to mention a few words about some of the hydrogen bonds although no particular effort was made to find the hydrogen positions from the difference maps.

The following water oxygen distances give an indication of the possible O — H . . . O bonds.



The co-ordinates of O₁* are (.308, .191, .976). However it is not possible to assign the actual bonds for the reason mentioned earlier. The first O₁* — W₁' with a 2.52 Å distance suggests, however, a most probable short O — H . . . O bond, while there may be some sort of "resonance" among the rest.

⁵ W represents the oxygen atom of the water molecule.

In conclusion, mention must be made of a fact that emerged out of a curiosity to determine the "tolerance" in the intensity data for the PATTERSON function in the presence of a heavy atom in the structure. For this purpose, a PATTERSON synthesis was made with the intensities uncorrected for the LORENTZ and polarisation (L. P.) factors, thus involving very large "errors" of varying percentages depending on the BRAGG angles of the reflections. In spite of these very large discrepancies, it is found strangely enough that the Ba—Ba and Cu—Ba peaks turned up in exactly the same positions as in the correct PATTERSON map! The same cannot, of course, be expected when no relatively heavy atom is present.

Acknowledgement

The authors thank Prof. R. S. KRISHNAN, Head of the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore, for his kind interest in the work.

Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore.

The Polymorphism of Nb_2O_5

By M. W. SHAFER and RUSTUM ROY*

With 1 figure

(Received February 18, 1958)

Auszug

Über die Polymorphie von Nb_2O_5 wurde eine neue Untersuchung bei hoher Temperatur und unter hohem Wasserdampfdruck durchgeführt. Es wurden vier Modifikationen gefunden; zwei davon erstmalig. Die bei höchster Temperatur, oberhalb 1285°C stabile Form (I-high) ist durch displacive Umwandlung mit der üblichen Hochtemperaturform (I-low) verbunden. Im Bereich zwischen 380 und 1060°C scheint eine gut kristallisierende Modifikation II, die vielleicht zu BRAUERS Mittelform gehört, am stabilsten zu sein. Nb_2O_5 schmilzt bei 1465°C .

Abstract

A reinvestigation of the polymorphism of Nb_2O_5 under conditions of high water pressure and high temperature was carried out. Four polymorphs have been found, two for the first time. The highest temperature form (I-high), stable above 1285°C , is related by a displacive transition to the common high form (I-low). A lower temperature, well crystallized form (II)—possibly related to BRAUER's "medium" form—appears to be the most stable form between 380 and 1060°C . Nb_2O_5 melts at 1465°C .

Introduction

Interest in the compound Nb_2O_5 , niobium V oxide, has risen sharply in recent years as a result of the development of niobates as ferroelectric materials. Consequently its chemical and physical properties have been periodically discussed by various investigators, particular emphasis being placed upon its polymorphism.

BRAUER¹ in 1941 first reported it to be trimorphic and called the three forms low (*l*), medium (*m*), and high (*h*). He established that, for four-hour heating periods, the $l \rightarrow m$ and $m \rightarrow h$ transitions to be about at 1000°C the precipitated niobia gel was amorphous to

* Contribution No. 57 -32, College of Mineral Industries, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania.

¹ G. BRAUER, Die Columbium-Oxyde. Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 1—31.

X-rays. SCHÄFER and BREIL² and later SCHÄFER, DURKOP and JORI³ verified BRAUER's three forms but reported somewhat lower transition temperatures. They ascribed these to the fact that they used longer heating periods than four hours. In 1951 HAHN⁴ reported X-ray data for a form of Nb_2O_5 which did not correspond to any of BRAUER's three forms, and in 1955 FREVEL and RINN⁵ reported still a different phase which they said converted to BRAUER's low form at about 700°C .

It was evident from this that more work was necessary to eliminate the existing discrepancies as to the number of polymorphs of Nb_2O_5 and to establish the equilibrium transition temperatures among them. A detailed investigation was therefore undertaken.

Subsequent to the completion of our work and its reporting to the sponsoring agency (see Acknowledgement), HOLTZBERG *et al.*⁶ reported their results of a similar investigation. They definitely identified phases corresponding to BRAUER's low and high forms but postulated that his medium form was just a metastable "transition" phase which is almost identical with the high form, the only difference being a disordered arrangement in the third dimension. More will be said regarding this work in a later section.

Equipment and experimental procedure

The starting material was prepared from reagent grade Nb_2O_5 ⁷. It was dissolved in acid, the solution neutralized, and "niobic acid" was precipitated by the addition of dilute acid. After thoroughly washing and drying at 110°C , the resulting material was found to be amorphous to X-rays and was used as the starting material for the various determinations.

² H. SCHÄFER und G. BREIL, Die Chemie des Niobiums und des Tantalums VIII. Das System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5\text{—NbO}_2\text{—TaO}_2\text{—H}_2\text{O—H}_2$. Z. anorg. allg. Chem. **267** (1952) 265—76.

³ H. SCHÄFER, A. DURKOP und M. JORI, Die Chemie des Elements Niobium und Tantalum XII. Die Affinitäts-Beziehungen während der Transformations-Phase in dem System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Z. anorg. allg. Chem. **275** (1954) 289—96.

⁴ R. HAHN, Phosphates of niobium and tantalum. J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951) 5091—3.

⁵ L. K. FREVEL and H. W. RINN, Powder diffraction standards for niobium pentoxide and tantalum pentoxide. Analytic. Chem. **27** (1955) 1329—30.

⁶ F. HOLTZBERG, A. REISMAN, M. BERRY and M. BERKENBLIT, Polymorphism of Nb_2O_5 . J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957) 2039—41.

⁷ The Ta_2O_5 content by qualitative spectroscopic and X-ray fluorescence analysis appeared to be $< 0.2\%$.

The general treatment procedure used was to heat the charges to progressively higher temperatures and to determine the phases present after different stages of treatment. For the higher temperature treatments ($\sim 1000^\circ\text{C}$) the charges were wrapped in platinum envelopes; gold was used at lower temperatures. After heating for the required length of time the runs were quenched. For the determinations under dry conditions a vertical platinum-wound quenching furnace⁸ was used. For runs under high water pressure two types of containers were used: (a) the "test tube" type bomb⁹ for low temperatures and (b) for higher temperatures an apparatus designed by TUTTLE¹⁰. In the latter arrangement temperatures as high as 1100°C were obtained. In both systems, the charge is contained in a small platinum or gold envelope and is subjected to water pressure at elevated temperatures. In most cases a relatively low pressure of < 3000 psi was used, since significant changes in the transition temperatures due to pressure were to be avoided.

X-ray diffraction techniques were used for the most part in identification of the phases. A petrographic microscope was helpful in cases where crystals of reasonable size and habit were obtained. It was especially useful in distinguishing the medium form of Nb_2O_5 obtained hydrothermally.

Differential thermal-analysis curves were also obtained on various forms of Nb_2O_5 . The apparatus used was a modification¹¹ of the split photo-cell type described by KEITH and TUTTLE¹². A vertical platinum-wound furnace was used as the heating source and the temperature could be raised or lowered by means of a motor-driven variac.

Results

"Dry" conditions

Table 1 gives the results of heating Nb_2O_5 under dry conditions. It is evident from these data that transformation temperatures are a function of heating time and that under such conditions it is

⁸ E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN and F. E. WRIGHT, The binary system of alumina with silica, lime and magnesia. *Amer. J. Sci.* **28** (1909) 293–333.

⁹ R. ROY and E. F. OSBORN, Some simple aids in the hydrothermal investigation of mineral systems. *Econ. Geol.* **47** (1952) 717–719.

¹⁰ O. F. TUTTLE, A new hydrothermal quenching apparatus. *Amer. J. Sci.* **246** (1948) 628–635.

¹¹ M. W. SHAFER and K. WEISER, Phase equilibria in the system indium–indium phosphide. *J. Physic. Chem.* **61** (1957) 1424–1426.

¹² M. L. KEITH and O. F. TUTTLE, Significance of variation in the high–low inversion of quartz. *Am. J. Sci.*, Bowen Vol. (1952) 203.

improbable that the equilibrium phases are present. The Nb_2O_5 -III (low) form was found to convert to a different modification at about 800°C after heating for about 48 hours. The X-ray pattern for the phases

Table 1. *Results of heat treating Nb_2O_5 under dry conditions*

Initial condition*	Temp. $^\circ\text{C}$	Time hrs.	Products*
Amorphous	110	70	Amorphous
Amorphous	200	65	Amorphous
Amorphous	400	65	Amorphous
Amorphous	490	70	Poorly crystallized low
Amorphous	540	68	Poorly crystallized low
Amorphous	594	130	Poorly crystallized low
Amorphous	640	74	Poorly crystallized low
Amorphous	700	65	Low
Amorphous	785	70	Low
Amorphous	824	64	Probably mixture of low and high**
Amorphous	880	8	Medium (BRAUER'S)**
Amorphous	880	130	Medium and high**
Amorphous	950	35	Medium and high**
Amorphous	1000	30	Probably all high
Amorphous	1100	30	High
Amorphous	1200	12	High
High	485	100	High
Medium	485	100	Medium

* Low = Nb_2O_5 -III; Medium = Nb_2O_5 -II; High = Nb_2O_5 -I.

** X-ray patterns indicated a poorly crystallized material.

which appeared when the Nb_2O_5 -III (low) form decomposed is similar to that of BRAUER's high form, the only differences being a few broad and displaced reflections. Whether this is a distinct phase or just a poorly crystallized form of the Nb_2O_5 -I (BRAUER's high form) modification is a question which could not be unequivocally resolved with the available data¹³. In other words it appeared from data obtained under dry conditions that the Nb_2O_5 -III (low form) would transform directly to Nb_2O_5 -I if equilibrium were attained.

Hydrothermal

In order to more closely approach equilibrium conditions the system was investigated hydrothermally. Under these conditions the amorphous "niobic acid" was observed to convert to a poorly crystallized Nb_2O_5 -III (BRAUER's low) form as low as 290°C . Since the III-form was the only phase observed, it eliminates the possibility of the

¹³ The hypothesis of HOLTZBERG *et al.* that it is "a transitional phase" and the only difference between it and the high form is that it has a disordered arrangement in one direction, is supported by the fact that as the temperature and heating periods are increased a gradual transition to the well crystallized Nb_2O_5 -I form is obtained.

existence of any crystalline hydrates of Nb_2O_5 at temperatures as high as this. With increased time or at higher temperatures the Nb_2O_5 -III was better crystallized and existed as the only phase until a temperature of 380°C was reached. In runs just above 380°C , lines of the Nb_2O_5 -II (BRAUER's medium) form began to appear in the X-ray pattern and it coexisted with the Nb_2O_5 -III in some runs even as high as 540°C . The Nb_2O_5 -III completely disappeared above this temperature and Nb_2O_5 -II remained as the only phase. From these data the transition temperature of III \rightarrow II under these conditions is taken as at least as low as 380°C . The fact that II appears at 380°C , would indicate that above this temperature it is actually the stable phase and the persistence of the Nb_2O_5 -III for two hundred degrees is probably due to the failure to allow sufficient time for equilibrium conditions¹⁴ to be reached, the reactions being very sluggish at these lower temperatures. This same reasoning may be applied to the fact that Nb_2O_5 -II could not be converted to Nb_2O_5 -III below 380°C .

Table 2 gives the results of the hydrothermal treatment of Nb_2O_5 . The Nb_2O_5 -II obtained above 580°C was well crystallized and its

Table 2. *Results of hydrothermal treatment of Nb_2O_5*

Initial condition*	Temp.** $^\circ\text{C}$	Time hrs.	Products *
Amorphous	120	60	Amorphous
Amorphous	220	60	Amorphous
Amorphous	285	68	Mostly amorphous, trace of low
Amorphous	330	135	Low
High	330	135	High
Low	330	135	Low
Medium	330	135	Medium
Amorphous	390	65	Low and trace of medium
High	390	65	High
Low	390	65	Low
Medium	390	65	Medium
Amorphous	595	69	Medium with trace of low
Low	595	69	Low and medium
High	595	69	High
Amorphous	700	70	Medium
Low	700	70	Medium with trace of low
Amorphous	950	72	Medium
Low	950	72	Medium
Amorphous	1035	72	Medium
Amorphous	1060	48	High and medium
Medium	1060	48	Medium and high
Amorphous	1075	48	Practically all high

* Low = Nb_2O_5 -III; Medium = Nb_2O_5 -II; High = Nb_2O_5 -I.

** All runs were made at a pressure of about 2500 psi.

¹⁴ Since we were unable to convert any high-temperature phase back to its lower-temperature polymorph, we cannot say that under these conditions we have actually reached equilibrium. By heating hydrothermally we have, however, approached more closely to it than is possible under the conditions used in previous investigations.

X-ray diffraction pattern showed very sharp, well resolved lines. Many lines which BRAUER reported as single were actually resolved into doublets. Under the polarizing microscope this form appeared as small rods with rather low birefringence and parallel extinction. Revised X-ray data for Nb_2O_5 -II, based on this well crystallized material, are given in Table 3.

Table 3. X-ray data

Nb_2O_5 - II (revised data)				Nb_2O_5 - I - high					
d	Relative intensity	d	Relative intensity	d	Relative intensity	d	Relative intensity	d	Relative intensity
5.582	20	2.085	5	3.769	15	2.514	10	1.948	15
5.534	15	2.058	10	3.715	55	2.448	5	1.835	40
4.392	50	2.036	5	3.633	80	2.373	5	1.805	10
4.178	100	1.972	20	3.561	15	2.338	20	1.797	10
4.139	75	1.956	25	3.490	75	2.320	20	1.753	40
3.684	5	1.835	20	3.365	55	2.281	75	1.700	75
3.513	25	1.519	5	3.153	5	2.233	10	1.693	75
3.225	35	1.403	5 b	2.822	15	2.206	5	1.636	15
2.679	15	1.391	5	2.774	15	2.153	15	1.598	55
2.383	20	1.307	10 b	2.701	15	2.096	75	1.590	50
2.376	20			2.574	10	2.049	55	1.567	50
2.220	25			2.549	15	1.977	100	1.438	15

The II form was found to convert to the I modification hydrothermally at approximately 1060°C and, once formed, the Nb_2O_5 -I could not be reconverted to either II or III. The temperature of 1060°C is actually valid at a pressure of 2500 psi; no pressure correction is applied since no thermochemical data are available on the heat of transition. The p - t slope could not be determined since this is near the limit of the equipment.

A new form of Nb_2O_5

A reversible endothermic heat effect corresponding to a high \rightleftharpoons low transition was observed at 1285°C on the differential thermal curve of pure Nb_2O_5 -I. The fact that the usual Nb_2O_5 was obtained when a sample was held and quenched from above this temperature indicated it to be a non-quenchable, displacive-type transformation. In order to verify this a series of high-temperature X-ray patterns were run at 100° intervals from 600° to 1400°C and a distinct structural change was observed in those patterns taken above 1300°C . On cooling this same material below 1250°C the usual I form again appeared. The powder pattern data for this new high-temperature phase, called Nb_2O_5 -I-high are presented in Table 3. The melting point of Nb_2O_5 was found to be $1465 \pm 5^\circ\text{C}$.

The stability relationships between the polymorphs of Nb_2O_5 are illustrated schematically in Fig. 1. The broken lines indicate phases occurring under metastable conditions.

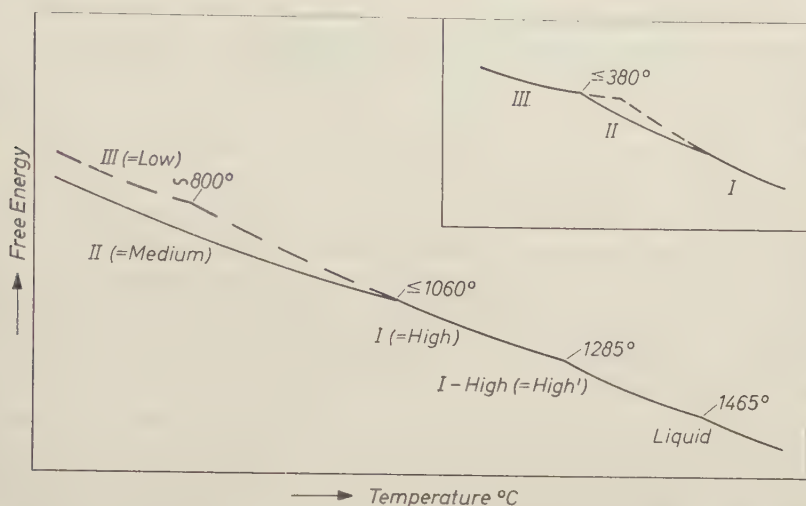


Fig. 1. The phase diagram for the system Nb_2O_5 shown as a free-energy-temperature plot. The preferred alternative is shown in the main diagram while the insert shows another possibility not excluded by the data.

Discussion

In no instances did the hydrothermal treatment of Nb_2O_5 yield a phase which corresponds to either of the forms reported by FREVEL and RINN⁵ or by HAHN⁴. Even under dry conditions there was no evidence for a form of Nb_2O_5 which was identical with that reported by HAHN. This discrepancy is possibly due to impurities in his starting material. On the other hand, a phase similar to that reported by FREVEL and RINN is obtained when amorphous Nb_2O_5 is heated at low temperatures (below about 640°C) for short periods. This phase had no definite transformation temperature but rather it converted to the usual Nb_2O_5 -III with increased heating time. Since it had an X-ray pattern very similar to that of the III form and since it did not appear under hydrothermal conditions it is doubtful whether it actually is a distinct phase. Therefore, the conclusion of HOLTZBERG *et al.*⁶ that it is just a less crystalline state of III appears reasonable in the light of our data.

Under dry conditions, the gradual transition of III to I, coupled with the fact that it is an irreversible transition, could suggest that

possibly the Nb_2O_5 -III form and probably the Nb_2O_5 -II are metastable and would not appear under equilibrium conditions in any temperature range. However, the hydrothermal results showed this reasoning to be fallacious for they showed that the medium form has an appreciable stability range. Well defined crystals of the II form were obtained as single phase material over a considerable temperature range (390–1060°C) under which conditions it was definitely more stable than the III form and very probably more so than the I form.

When we compare our data with the data recently obtained by HOLTZBERG *et al.*⁶ it is noted that there are no discrepancies of fact when we compare the runs under dry conditions. However, with such highly charged cations, metastability is the rule and not the exception. The hydrothermal conditions we used enabled us to more closely approach equilibrium although no one has as yet established equilibrium for any transition except our 1285°C one.

Contrary to the claims of HOLTZBERG *et al.*⁶, it is easy to prepare Nb_2O_5 -II (medium form) under conditions which are closer to equilibrium than those used by them. Further, the claim of these authors that "under equilibrium" conditions the Nb_2O_5 -III (low form) always transforms to a mixture of II (medium) and I (high) is, of course, theoretically impossible for a one-component system and is not experimentally validated under the experimental conditions we used.

Single crystals of the Nb_2O_5 -I phase grown by quenching the pure liquid very rapidly have been studied by Mr. F. DACHILLE in this laboratory. WEISSENBERG patterns with Cu and Cr radiation were taken around the elongated axis of crystals checked for the absence of possible twinning, suggested by the newly-found 1285°C transition. The unit cell obtained was monoclinic with

$$a = 19.63 \text{ \AA}, \quad b = 3.835 \text{ \AA}, \quad c = 20.93 \text{ \AA}, \quad \beta = 120^\circ.$$

Using this cell and the LANDOLT density of 4.46 g/cm³, one obtains a *Z* of 14 formula units per cell. The recalculated X-ray density is 4.53. These values are in essential agreement with those of HOLTZBERG *et al.*⁶

Acknowledgements

This work is part of a basic research program in crystal chemistry supported by the U.S. Army Signal Corps under Contract SC-63099, and appeared as a Technical Report to that Agency on July 15, 1955.

Relation of Symmetry to Structure in Twinning¹

By **WILLIAM T. HOLSER**

With 3 figures

(Received May 21, 1957, in revised form February 12, 1958)

Auszug

Die möglichen Zwillings-Symmetrioperationen werden aus der Symmetrie der den beiden Individuen gemeinsamen Grenzschicht abgeleitet, deren Symmetrie sich aus der Symmetrie des entsprechenden ebenen Schnitts durch das einzelne Individuum und der Zwillings-Symmetrie zusammensetzt. Die Grenzschicht-Symmetrie kann einer der 80 doppelseitigen Ebenengruppen angehören; ein Zwillingsgesetz kann nur durch je eine einzelne damit verträgliche Symmetrioperation dargestellt werden. Es gibt 14 Arten derartiger Operationen, die sich auf 11 Arten der Punktsymmetrie und auf 5 Arten zentrosymmetrischer Punktsymmetrie reduzieren. Auch 3-, 4- und 6-zählige Zwillingsachsen werden zugelassen, sofern sie auf der Ebene der Grenzschicht senkrecht stehen.

Abstract

The two-dimensional discontinuity at a twin boundary is bridged by a slice of structure shared by both crystals. The possible twin symmetry operations derive logically from this single structural condition.

The sharing of the boundary structure by the two crystals allows relations by any symmetry operation that is present in the boundary structure but not in the crystal structure. A slice of crystal structure when considered alone may have symmetry elements in its plane pattern that are not in a corresponding plane section of the crystal's space group. Such a slice is a possible boundary structure, and the extra elements of symmetry are possible twin operations. However, they must be compatible with the sectional symmetry of the space group, so that the sectional plane group is a subgroup of the boundary plane group (it is also a subgroup, in the general sense, of the crystal space group). The possible twin symmetry operations are thus limited by their relations with the crystal space group and the position of the boundary.

The possible symmetries of the boundary structure are the two-sided plane groups, and these number 80. In these groups there are 14 types of symmetry operation differing with respect to the plane, which reduce to 11 twin point symmetries, and to 5 if the crystal is centric. Three-fold, four-fold, and six-fold twin axes are as acceptable as two-fold, although only when perpendicular to the plane. Also two-fold axes parallel to the plane lie at 90° (or 120°) to one another in some plane groups, although one of these directions may be irrational in the crystal.

¹ Publication no. 112, Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles, California.

Introduction

The original classical description of a twin was in terms of a point symmetry relation between two crystals. Then after AMINOFF and BROOMÉ's² pioneering work, the structural relations across the twin boundary planes of many of these crystals were described. The purpose of this paper is to show how the symmetrical characteristics of twins may be derived explicitly from the structural relations.

Structural definition of a twin

The investigations of AMINOFF and BROOMÉ², BUERGER³, GLISZCZYNSKI⁴, and many others indicate that crystal aggregates that are called twins on symmetrical grounds also have a definite relationship in the arrangement of atoms at the boundary. *Specifically, the two-dimensional discontinuity at the twin boundary is bridged by a slice of structure that is shared by both crystals.*

This relationship is perhaps even less subject to direct confirmation than is the description of atomic positions in a single crystal. Rather it is a deduction based on a qualitative or semi-quantitative minimization of boundary energy. Most of this energy is in bonding to nearest neighbors, and this bonding is exactly the same as in the stable crystal if the boundary structure is shared by both crystals. A structure fulfilling this condition has been deduced for all twin types that have been examined in detail. A statement of the twin relation in terms of a common boundary structure is inductively reasonable as well as directly consequent from the fundamental physical relations of bonding.

Having defined a twin in these structural terms, the classical symmetrical relations may be deduced. These symmetries are limited in

² G. AMINOFF and B. BROOMÉ, Strukturtheoretische Studien über Zwillinge. Z. Kristallogr. **80** (1931) 355–376.

³ M. J. BUERGER, The genesis of twin crystals. Amer. Mineralog. **30** (1945) 469–482.

⁴ S. v. GLISZCZYNSKI, Die struktur-geometrische Deutung der Rutil-, Anatas- und Brookitzwillinge, Zbl. Mineralog. (1940A) 181–206; Beitrag zur Doppeldeutigkeit kubischer und tetragonaler Zwillinge nach ($hk0$), Zbl. Mineralog. (1941A) 18–21; Über gesetzmäßige Verwachsungen von Topasen, Neues Jb. Mineralog. Monatsh. (1949A) 1–22; Die strukturgeometrische Deutung der Chrysoberyllzwillinge, Neues Jb. Mineralog. Monatsh. (1949A) 23–29; Notiz über Flußspatzwillinge, Neues Jb. Mineralog. Monatsh. (1949A) 45–49; Strukturgeometrische Studien an Staurolithzwillingen, Neues Jb. Mineralog. Monatsh. (1949A) 83–98.

certain ways by the structure. This reasoning also provides a basis for considering certain twin laws whose status has been debated.

The important case of a plane boundary will be considered first.

General relations of crystal symmetry, boundary symmetry and twin symmetry

The sharing of structure at the boundary allows relations by any symmetry operation that is present in the boundary structure but not in the crystal structure. The boundary structure generally is identical with a slice of the crystal structure. This slice when considered alone may have elements in its plane symmetry that are not present in a corresponding plane section of the crystal's space group. Such a slice is a possible boundary structure, and the extra elements of symmetry are possible twin operations.

A simple example is twinning on the (111) plane in copper. The structure may be represented by the sequence of close-packed layer positions

$$1, 2, 3, 1, 2, 3, 1, 2, \underline{3}, 2, 1, 3, 2, 1, 3, 2, 1,$$

where the layer in the underlined position is the boundary structure common to both crystals. Any layer considered by itself has a number of symmetry elements, including a mirror in the plane of the layer. The space group of the crystal is $F\bar{4}/m\bar{3}2/m$, and a (111) section of this space group does not have a mirror plane of any level. The extra mirror of the boundary structure is a twin symmetry operation.

These relations will now be considered individually and in detail.

Plane groups representing boundary structure symmetry

Inasmuch as the boundary structure is a thin slice, its symmetry can be represented in a two-dimensional discontinuum. However, both sides of the slice may not be equivalent, so that it is necessary to describe the symmetry in terms of an infinite group in a two-sided plane⁵. Therefore the possible symmetry in the boundary structure is one of the 80 groups described by ALEXANDER and HERRMANN and others⁶, rather

⁵ An early theoretical treatment along similar lines equates the two sides of the boundary structure: J. W. EVANS, *Die Geometrie der Zwillingskristalle*, Z. Kristallogr. **52** (1913) 327–371.

⁶ E. ALEXANDER and K. HERRMANN, *Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen*, Z. Kristallogr. **70** (1929) 328–345; see also references to the accompanying paper⁹.

than only the 17 pure plane groups. A boundary structure must contain an operation not shared by the crystal, otherwise the plane would not represent a discontinuity. But all crystals have at least the asymmetric operation 1, so excluding the group $p1$ there remain 79 possible plane groups for the twin boundary.

In the example cited above, the full symmetry of the close-packed boundary layer is given by the plane group $p6/m\ 2/m\ 2/m$, which is one of the 80 groups in a two-sided plane, and in this particular case it is also one of the 17 pure plane groups (assuming the plane is a mirror). On the other hand, the boundary structure of the (110) twin in aragonite as illustrated by BRAGG⁷ is not the same on both sides: it contains glide planes (first noted by DONNAY⁸). The total boundary plane symmetry is $p\ 2/a\ 2_1/b\ 2_1/m$, one of the 80 but not one of the 17 plane groups; the twin operation may be designated $g1$ (of several equivalents).

The 80 two-sided plane groups are relisted for convenience in an accompanying paper⁹.

Possible twin symmetry operations

Any single symmetry operation of the boundary plane groups is a possible twin operation; no others are possible. Scanning the list of the 79 plane groups⁹, we find 14 operations which differ either in symmetry or in their relation to the plane. These are listed in the first column of Table 1. Some of these operations call for particular comment.

As we have noted above, a glide may serve just as well as a mirror for a twin law. This idea was first treated theoretically by SCHAAKKE¹⁰ at about the same time that the first case (Baveno twin in feldspar)

⁷ W. L. BRAGG, Atomic structure of minerals (Cornell, Ithaca, 1937) p. 121.

⁸ Quoted by R. W. CAHN, Twinned crystals, Adv. in Physics **3** (1954) 363—345.

⁹ W. T. HOLSER, Point groups and plane groups in a two-sided plane and their subgroups. Z. Kristallogr. **110** (1958) 266—281.

Note added in proof. — A recent paper by A. L. MACKAY (Acta Crystallogr. **10** (1957) 543—548) calls attention to three more listings (by SCHUBNIKOV, by COCHRANE, and by BELOW) of the „two-sided“ plane groups that had escaped my notice. The nomenclatures used in these lists are also based on the HERMANN-MAUGUIN notation, but differ from mine because they emphasize the *two-color* property of these groups, whereas I am particularly concerned with the *two-sided* property.

¹⁰ I. SCHAAKKE, Zwillingsbildung als gittergeometrisch-zahlentheoretisches Problem mit Anwendung auf einige reale Fälle. Z. Kristallogr. **98** (1938) 143 bis 167, 211—232, 281—298.

was recognized by BRAGG¹¹. Three-, four-, and six-fold rotation axes may also serve as twin symmetry operations equally as well as two-fold axes, as has been insisted by FRIEDEL¹² and his school; but the three-, four-, and six-fold axes must lie perpendicular to the plane, whereas two-fold axes may lie either perpendicular to the plane or within it.

Table 1. *Symmetry Operations of Twinning*

Plane symmetry ¹	Point symmetry	Centric point symmetry
$\bar{1}$	$\bar{1}$	—
$1m$	} $1m$	} $12/m$
$1g$		
12	} 12	
12_1		
$m1$	} $m1$	} $2/m1$
$g1$		
21	21	
31	31	} $\bar{3}1$
$\bar{3}1$	$\bar{3}1$	
41	41	} $4/m1$
$\bar{4}1$	$\bar{4}1$	
61	61	} $6/m1$
$\bar{6}1$	$\bar{6}1$	

¹ The first part of the symbol indicates an operation perpendicular to the boundary plane, the second symbol an operation parallel to the plane. Any glide is symbolized by g .

Other possibilities are two-fold screw axes in the plane or inversion axes perpendicular to the plane, but no examples (except $\bar{1}$) have come to my notice.

It has not been clearly evident till now why the symmetry operations of twinning should be those and only those of a crystal point group, because twinning was considered as simply a point symmetry operation. A recent analysis of twinning by HARTMAN¹³ emphasizes the importance of crystal structure, but considers only the lattice symmetry at the boundary. He adds the further arbitrary restriction

¹¹ W. L. BRAGG⁷, p. 247.

¹² G. FRIEDEL, *Leçons de cristallographie*. (Berger-Levrault, Paris, 1926) p. 436.

¹³ P. HARTMAN, On the morphology of growth twins. *Z. Kristallogr.* **107** (1956) 225—237.

that a lattice row in one crystal must be parallel or antiparallel to a corresponding lattice row in the other crystal. This leads to his conclusion,

“The chosen definition leads to twin laws with a plane, axis or centre as twin element; the axis is always twofold. FRIEDEL also accepted twin axes with a rotation of 60° , 90° , and 120° . These rotations, however, are by no means evident. The twinning operation is the operation of a point group only, so that there can be no reason why the rotation should be restricted to exactly 60° , 90° , or 120° , which is a condition for lattice symmetry only.”

In terms of the symmetry of the boundary structure, the necessity for restriction to these rotations does become evident. Although the conventional twin operation is an element of a point group, the point group must be isomorphous with the two-dimensional symmetry of the boundary structure, with corresponding restrictions on possible rotations, in the same way that the point groups of morphological crystallography are restricted to those isomorphous with the crystal structure symmetry.

Indeed we find that the 14 twin operations in plane symmetry reduce to 11 twin operations in point symmetry if only crystal morphology is considered; these are listed in the second column of Table 1. If the crystal conforms to one of the centrosymmetric classes, the 11 possible twin operations reduce to 5, as listed in column 3. In the acentric classes that are also enantiomorphic, some of the twin laws involve combinations of right- and left-handed crystals. Although this case is (strictly speaking) an intergrowth of two different structural species, it is usually included in a definition of twinning. Columns 2 and 3 are correlative with the lists of twin laws in HARTMAN's paper¹⁴, if one removes his parallel row restriction.

Possible relations among twin symmetry operations

Any pair of symmetry operations of the boundary plane groups are possible twin operations in a single structure. It is evident from the construction of these groups⁹ that only certain relations are allowed between a pair (or among a set) of such twin operations. In the first place axes of type 12 (parallel to the plane) may lie at only 90° (or 120°) to another. Of course these will be independent twin operations only if they are unrelated by structural symmetry, and this usually only happens with monoclinic or triclinic structural symmetry. Further-

¹⁴ P. HARTMAN¹³, p. 226.

more, two such independent twin operations necessitate their product as a third independent twin operation. One of these twin axes may be irrational, although this "edge-normal" twin may be as stable as its corresponding rational axis twin. Three twin operations of this sort are distinct in the plagioclase feldspars, as the Carlsbad law on $[001]$, the albite-Carlsbad law on $\perp [001]$, and the albite law on $\perp (010)$, although all¹⁵ have composition plane (010) .

The fact that one of these twin operations is along an irrational crystallographic direction would seem to be an unimportant accident of the relations between boundary structure symmetry and crystal structure symmetry, although one might expect at least one of a related group of twin symmetry operations to be along a rational direction. The description of the edge-normal law as a combination of two other laws is a mathematical formalism that has no structural significance. As far as twin laws are concerned, the important thing is the symmetry of the boundary structure.

In this connection the Carlsbad twins in feldspar are an interesting variation of the relation between boundary structure and crystal structure. The atoms at the twin boundary must be distorted slightly from their normal structural positions¹⁶, as shown in Fig. 1. In the terms of the present discussion, this distortion is necessary to give the boundary structure additional symmetry. But this same distortion gives two-fold symmetry simultaneously along *two* perpendicular directions in the boundary structure. One of these directions, $\perp [001]$, was only an irrational pseudo-row of the undistorted crystal structure. Of course in monoclinic feldspars these two directions are related by crystal-structure symmetry, and therefore are not distinct twin laws. But in the triclinic feldspars they represent two of the twin laws discussed above. In the boundary structure of most twins, a slice of the crystal structure already contains the requisite symmetry for twinning. In other cases, like that of feldspars, a slice of the crystal structure is only pseudosymmetrical, and must be distorted into symmetry at the boundary.

¹⁵ The statistics indicate that in fact the Carlsbad and albite-Carlsbad laws are equally common: MASAO GORAI, Petrological studies on plagioclase twins. *Amer. Mineralog.* **36** (1951) 884–901.

¹⁶ W. H. TAYLOR, J. A. DARBYSHIRE and H. STRUNZ, An X-ray investigation of the feldspars. *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 464–498. Also BRAGG⁷ (p. 245), but note that in BRAGG's figure the "chains" of the twin are not correctly placed relative to the position of the twin axis.

The sectional plane groups

The symmetry of the boundary structure can be compared with that of the crystal structure only in terms of the correlative part of the structure symmetry, namely, a section of the space group taken in the boundary position. The section should be taken through the space group in a position corresponding to that of the boundary structure in

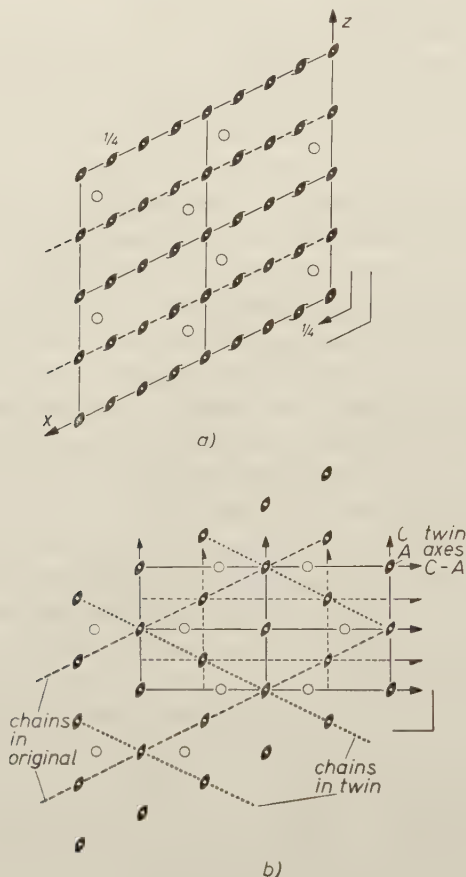


Fig. 1. Symmetries of the crystal structure and of the twin boundary structure on (010) in feldspar. In (a) the symmetry of the (010) plane in monoclinic feldspar ($C 2/m$) is described for four unit cells, with the positions indicated for structural "chains" and for boundary oxygen atoms ("R" atoms of BRAGG⁷, p. 245). In the crystal structure of triclinic feldspar only the centres of symmetry remain. For the same region of the structure, diagram (b) shows one unit cell of the two-dimensional symmetry of the boundary structure in either monoclinic or triclinic feldspar. The symmetry is $c 2/m 2/m 2/m$, and the possible twin axes are C Carlsbad law, A albite law, and CA Carlsbad-albite law.

both orientation and translation. In taking this section only those symmetry elements are retained that transform the geometrical section plane into itself. These include, *perpendicular to the plane*: no translational elements, *parallel to the plane*: only two-fold elements, and *diagonal to the plane*: no elements. The aggregate of symmetry elements in the section form a plane group (see below), here designated a *sectional plane group*. It is an infinite group in a two-dimensional discontinuum, and inasmuch as the two sides of the plane need not be equivalent, it must again be one of the 80 two-sided plane groups.

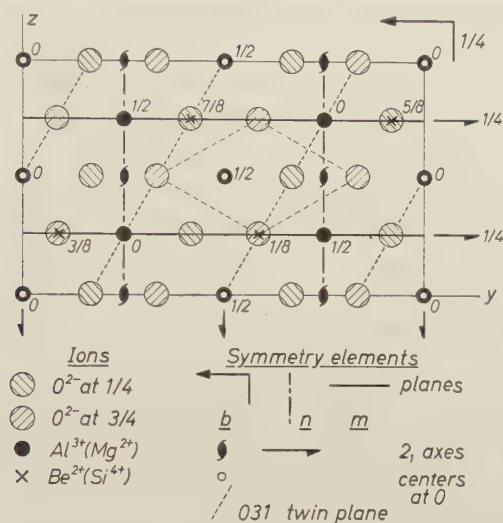


Fig. 2. Relation of structure to symmetry in chrysoberyl. The boundary plane symmetry is $p2/m$, the corresponding sectional plane symmetry is $p\bar{1}$.

The possible sectional plane groups depend on the space group, the direction of the plane, and its translational position. The sectional plane groups have not been previously described¹⁷. A listing for all space groups, principal planes, and principal translations is a very large task, but an example will serve to indicate the manner of derivation.

Consider the space group of chrysoberyl $Pbnm$, as shown in Fig. 2. The planes of possible interest have directions of say, (001), (010), (100), (110), (101), (011), (120), (210), (102), (201), and so on. However, for a given plane direction, say (001), only certain translational positions

¹⁷ The sectional plane groups should not be confused with the unrelated "symmetries of special projections" listed in the International Tables for X-ray Crystallography.

give distinct sectional plane groups. These are the positions in which the section intersects special rather than general positions. Thus at the edge of the conventional unit cell, plane (001) contains the symmetry $p12_1/b$, where the first part of the symbol⁹, p , indicates lattice type, the second part, 1, indicates the symmetry in a direction normal to the plane, and the third part, $2_1/b$ indicates symmetry in a direction (in this case the x axis) lying in (001). At $z = c/2$ the plane (001) has the same symmetry as just described for (001). On the other hand, at $z = c/4, 3c/4$ it has symmetry $pm2_1b$. All other planes in this direction, (001), do not intersect any special positions and have only symmetry $p1b$. The sectional plane groups for various orientations and positions in this space group are listed in Table 2. A more general derivation of the sectional plane groups is given in another paper⁹.

Table 2. *Sectional plane groups in the space group Pbnm*

Position ¹ Direction	0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	others
(001)	$pm2_1a$	$p12_1/b$	$p1b$
(010)	$pn2_1m$	$p12_1/m$	$p1m$
(100)	$pa2_1m$	$p12_1/m$	$p1m$
(110)	$p12_1/m$	$p1m$	$p1m$
(101)	$p12_1/b$	$p1b$	$p1b$
(011)	$p12_1$	$p\bar{1}$	$p1$
($hk0$)	$p12_1/m$	$p1m$	$p1m$
($h0k$)	$p12_1$	$p\bar{1}$	$p1$
($0hk$)	$p12_1$	$p\bar{1}$	$p1$
(hkl)	$p\bar{1}$	$p\bar{1}$	$p1$

¹ Position in terms of fractional distance between the planes with listed indices, origin at mnb intersection.

Symmetry elements are lost as one moves from special to more general directions, as in the sequence (001), (011), (012), ($0kl$), (hkl), (see Table 2); this is particularly true in space groups of low symmetry. The special positions of a space group lie in not more than four different elevations for a given direction of section; in many cases (as in Table 2) the 0 and $1/2$ elevations as well as the $1/4$ and $3/4$ elevations are equivalent pairs. Any other elevation is general, and can contain only a few particular symmetry elements.

General group relations

The relations of structure to symmetry may be made more explicit in terms of group theory. The set of symmetry elements that I have called a sectional plane group is a subgroup of the crystal space group, but of a special sort first recognized by HERMANN¹⁸. First of all it is a group by virtue of the restrictions placed upon selection of its elements. No product of elements in the set can be unrelated to the plane; and all elements related to the plane, in the crystal space group, were included in the sectional set. Secondly, it is a subgroup because symmetry elements were removed, but not added, in taking the section of the crystal space group.

The sectional plane group is also a subgroup of the boundary plane group. If the boundary structure is equivalent to a slice of the crystal structure, then, as the rest of the crystal is added to the boundary, it cannot increase (but can reduce) the symmetry of that particular section. Therefore the sectional plane group can contain only symmetry elements of the boundary plane group, and generally will not contain all of them. Conversely, the only operations that may be added to the sectional plane group to get a boundary plane group are those compatible with the symmetry of the sectional plane group.

A group such as the boundary plane group, G_b , may be represented as a product of one of its subgroups, such as a given sectional plane group, G_s , and the set of symmetry elements, S_t , not contained in the subgroup: $G_b = G_s \cdot S_t$. The elements of the set S_t , in the boundary plane group but not in the sectional plane group, are all possible twin symmetry operations, and the set may be called a *twin plane complex*. These twin symmetry operations are not all independent because one may be product of another by an element in G_s . However, in any such set one may select, *in one or more ways*, a subset of *independent* elements. These form a group, here designated a *twin plane group*, G_t . The details of this relation are developed in Appendix I.

One consequence of the group content of S_t (in terms of any of its possible twin plane groups G_{ti}) is that if any two twin operations are independent (of G_s), then their product is also an independent twin operation. The Carlsbad, albite, and Carlsbad-albite twin operations in feldspar are related in this way as described in a previous part of this paper.

¹⁸ C. HERMANN, Zur systematischen Strukturtheorie. IV. Untergruppen. Z. Kristallogr. **69** (1929) 534–555.

The general group relations are shown schematically in Fig. 3a. In this diagram the arrows indicate subgroup relationships. A complete derivation of possible plane subgroups is given in another paper⁹. The symmetries of crystal structure, boundary structure, and twinning must fulfill the general relations outlined above, and in particular the relations are restricted to the subgroups listed.

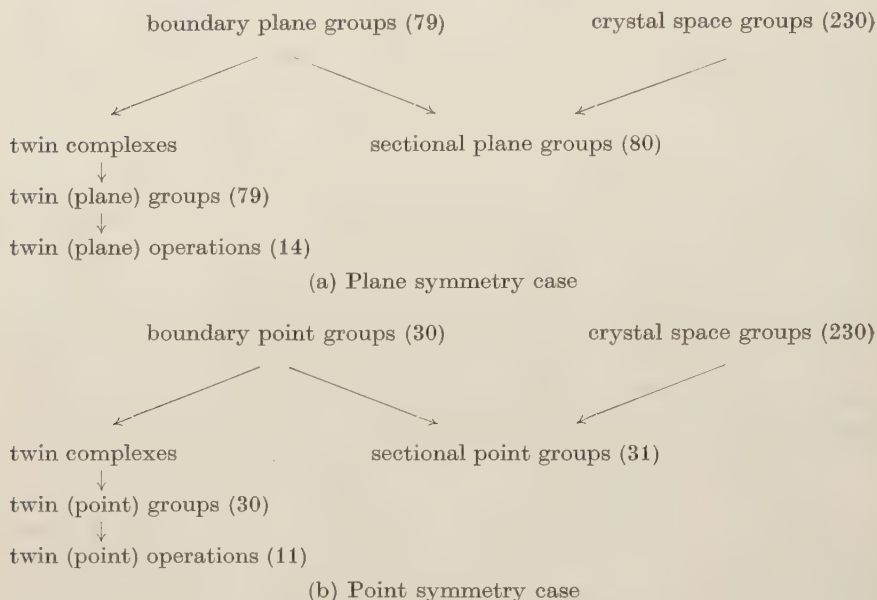


Fig. 3

Group relations in twinning: (a) plane symmetry relations, (b) isomorphous point symmetry relations. The arrows indicate subset (mostly subgroup) relations.

Point group relations

The point groups isomorphic to the plane groups that represent sectional plane symmetry and boundary plane symmetry, have subgroup relations parallel to those that relate the plane groups. These are outlined in Fig. 3b. Although the point symmetry case is generally analogous to the plane symmetry case, the details may differ in one of several aspects. These differences sometimes result in a pair of crystals that are related by a symmetry operation of the boundary plane, fulfilling our structural definition, but that are without a change of orientation, contrary to the classical definition.

A mirror in the boundary plane symmetry may lie parallel to a glide in the crystal space group, or vice versa; similarly a 2_1 axis in one

may be parallel to a 2 axis in the other. An even more subtle relation obtains where a mirror or other element in the boundary plane symmetry is parallel to an identical element that lies in the crystal space group, but that lies in some position other than the sectional plane corresponding to the boundary structure¹⁹. In any such case the extra operation will relate the two crystals, but only as a translation without a change of orientation. In terms of the classical definition no twinning is present, but in terms of the actual detail of the structure there are two separate crystals related by a symmetry operation. GLISZCZYNSKI²⁰ has described a number of boundary structures that would give relations of this sort, and has correlated these with striations on the crystal surface. He calls them "coaxial twins", but MENZER²¹ prefers to describe them as "parallel growths".

The structural discontinuities are a kind of stacking fault. Many of the atomic planes in the two crystals will diffract X-rays exactly in phase, making the detection of a single such fault virtually impossible. Furthermore, the twinning translations we are discussing must be distinguished from translation gliding that involves unit translations of the crystal space lattice, which restores the two pieces to the status of a single continuous crystal. On the whole it seems that "twin" operations not leading to a change of orientation will be very difficult to detect, and whether one includes them in a definition of twinning is a matter of taste. Even if one does not include these as twin operations, glide planes and screw axes still remain as true twin operations in other cases where they do change the orientation.

Extent and limitations of the theory

The main object of this theory is to define the classical twin symmetry operations logically and consistently in relation to the actual physical fact of structure. The group relations that are a necessary

¹⁹ If the boundary point group were compared with a section of the point group isomorphic with the crystal space group, rather than with the point group isomorphic with a section of the crystal space group, an element like that described above would be eliminated from the twin point complex. Otherwise this point operation is included among twin point operations, even though space operations in the structure away from the boundary plane make it indistinguishable from crystallographic point symmetry.

²⁰ S. v. GLISZCZYNSKI, Über gesetzmäßige Verwachsungen von Topasen. Neues Jb. Mineralog. Monatsh. (1949 A) 1–22; Über die charakteristische Streifung bei Arsenkies. Neues Jb. Mineralog. Monatsh. (1949 A) 156–162.

²¹ G. MENZER, Über Kristallzwillingsgesetze. Z. Kristallogr. **106** (1955) 193–198.

result of structure may aid in a search for twin laws where the structure is known, and for a boundary structure where twin laws are known.

The restrictions on twinning made by this theory are somewhat less stringent than FRIEDEL's rules¹², because the latter include lattice pseudosymmetry in the structure away from the boundary plane. Thus the theory gives criteria for twinning that are necessary, without denying that sufficiency might be attained only by greater restrictions similar to FRIEDEL's. Such other restrictions, where required, are also subject to analysis in terms of crystal structure, and will be the subject of another paper. The relationship might be stated in another way: any twin operation must fulfill the requirements of the theory, but all conceivable operations that fulfill the requirements need not actually occur as twins.

The relations between structure symmetry and twin symmetry necessarily emphasize the boundary or composition plane. This viewpoint goes all the way back to F. MOHS, who in 1825²² described twin laws relative to the boundary plane in pretty much their present form. It has been pointed out elsewhere that, for growth twins, structural relations across a plane boundary need be favorable only during nucleation²³. Where subsequent growth gives penetration twins or irrational boundaries, these must contain many dislocations, and be of lower stability and cohesion²⁴. However, where the twinning is by merohedry or reticular merohedry, *some* of the atomic positions are exactly correct across a boundary of any direction or shape²⁵. The formal details of dislocation theory are formulated in terms of a simple monatomic crystal, which leads to some ambiguity when applied to more complex structures. In an irrational merohedral twin a BURGERS circuit²⁶ defines an enclosed dislocation only if vectors are considered among atoms that are not in correct positions. In other words, there is no dislocation with respect to the atoms whose positions would be correct for a single continuous crystal. Obviously such partial dislocations represent less disturbance in the structure than where mero-

²² F. MOHS, *Treatise on mineralogy* (translated by William Haidinger). (Constable, Edinburgh, 1825) Vol. 1, p. 243–250.

²³ M. J. BUEGER⁸, p. 472–475; P. HARTMAN¹³, p. 231–232.

²⁴ R. W. CAHN⁸, p. 394.

²⁵ Merohedral twinning and its boundary conditions are treated exhaustively by SCHAAKKE¹⁰.

²⁶ W. T. READ, JR., *Dislocations in crystals* (McGraw-Hill, New York, 1953) p. 32.

hedry is absent or approximate, and so one finds penetration twins more commonly in merohedral twinning.

In some cases the macroscopically irregular or irrational boundaries are composed of microscopic steps of rational planes²⁷. BUERGER has shown how such steps may be important in stabilizing growth in a twin position²⁸.

Subsequent growth as a cause of irrational composition planes has been carried to an extreme by HARTMAN¹³ in applying it to the rhombic section. From my point of view the rhombic section is the only direction in a triclinic crystal, parallel to [010], in which the boundary structure can have twofold symmetry. However, this merely begs the question, and investigation of the actual structural relations at the boundary of pericline twins is necessary. Any explanation of pericline twins must take account of the fact that their overwhelming incidence¹⁵ is in high anorthite contents, where the angle between the rhombic section and the plane (001) lies in the narrow range of -6° to -20° ²⁹; or in microcline where the angle is nearly 90° ³⁰. Furthermore the pericline composition planes are not always regular. These facts must be related to variations of the structural fit and of the linear density of dislocations on the twinning plane, as the composition varies towards albite.

Within these limitations, the definite correlation of crystal space groups and boundary plane groups defines the twin symmetry operations and relations between such operations.

Acknowledgements

I am indebted to M. J. BUERGER for many helpful and stimulating discussions on this material. He suggested a refinement of the original theory that led to the concept of the sectional plane groups. I should also like to thank GEORGE TUNELL for reading and discussing the first draft of the paper.

²⁷ D. WHITWHAM, M. MOUFLARD and P. LACOMBE, Discussion to atomic relationships in the cubic twinned state. *Trans. Amer. Inst. Min. Engr.* **191** (1951) 1070–1073; I. SCHAAKKE¹⁰, p. 286.

²⁸ M. I. BUERGER³, p. 474–475.

²⁹ G. TUNELL, The angle between the α -axis and the trace of the rhombic section on the {010}-pinacoid in the plagioclases. *Amer. Jour. Sci. Bowen Vol.* (1952) 547–551.

³⁰ W. S. MACKENZIE, The orientation of the pericline twin lamellae in triclinic alkali feldspars. *Mineralog. Mag.* **31** (1956) 41–46.

Appendix I. Group relations in a twin complex

A crystallographic space or point group may be decomposed into nonintersecting (except for the identity operator) subgroups, called *direct factors*, whose product is the original group³¹. In this context a product is understood as the sum of all products of the elements of the subgroups, one by one. The decomposition generally is not unique. In particular, a decomposable group can be represented as the product of only two subgroups³². If the group G_b be decomposed into two factors, we choose as one the subgroup G_s , and designate the other as a twin plane group G_t . Even this decomposition is not unique, however, so that for a given G_b and G_s , G_t may be chosen in a number of ways, G_{ti} . Each such G_{ti} represents a possible set of twin operations, all independent of G_s . These group relations may be restated in more elementary terms in the following way.

Any group may be decomposed with respect to one of its subgroups, into cosets. Each coset contains all products of one of its representative elements into each element of the subgroup, and the cosets do not contain any common elements. The set of elements of G_b lying outside G_s , which we called the twin complex S_t , is such a collection of cosets. The analogous collection of operations in the point symmetry case is also a collection of cosets.

If a given twin operation X_1 is chosen from S_t , then those elements that are related to X_1 by the subgroup G_s are precisely those within the coset defined by X_1 and G_s . Conversely, elements in two different cosets cannot be related to one another by the elements of G_s , hence as twin operations they are independent.

It is possible to select a subset of elements, one from each coset, so that the subset forms (with the identity operator) a group. To demonstrate that a subset of any periodic group also forms a group, it is only necessary to show that the set contains all products of its elements³³. But two elements lie in the same coset if and only if their product lies in the subgroup³⁴. Therefore we start choosing elements, one from each

³¹ See, for example, A. KUROSH, *Group theory*. Ed. 2. (Chelsea, New York, 1955) Vol. 1, p. 122; Vol. 2, p. 79. If the elements are not permutable, the subgroups are called *free factors* (Vol. 2, p. 11). These subgroups of operations, as factors of the group of operations, should not be confused with the thing that is usually called a factor group, whose elements are cosets, each one of the latter being a collection of operations.

³² A. KUROSH³¹ Vol. 2, p. 16.

³³ A. KUROSH³¹ Vol. 1, p. 42.

³⁴ A. KUROSH³¹ Vol. 1, p. 60.

coset, and at the same time forming all possible products of the chosen elements. Such products must either lie in new cosets, from which an element has not yet been chosen, or they will be identical with elements already chosen. When the process of selecting single elements has exhausted all cosets, the subset of elements will then contain all its own products, and will be a group. This has been designated in the main text as a twin plane group, G_t .

For a given group G_b and subgroup G_s , the twin complex S_t is unique, but a twin plane group G_t may not be unique. The elements in G_t depend on the sequence of elements first selected. However, once a minimum sufficiency of elements have been selected in the above manner, so that they and their products exhaust all possible cosets of G_s , then no further element may be selected that is independent of G_s .

This relation may be clarified by the following example from point groups (or point groups in a two-sided plane). Consider the group $4/mmm$. The elements are $1, \bar{1}, 112, 121, 1m1, 11m, 211, m11, \bar{4}$, and 4 , as well as other products of these operations. With respect to the subgroup 4 (which contains 211 and 1), there are three cosets: $(112, 121, \dots)$, $(1m1, 11m, \dots)$, and $(m11, \bar{4}, \bar{1}, \dots)$, where the ellipses indicate further products of the listed elements into those of the subgroup 4 . The subgroup itself is included in the usual strict definition of the collection of cosets but not further considered here. Now if from the first coset we chose 121 , from the second coset $1m1$, then from the third coset we must choose their product, $\bar{1}$. These elements form the group $12/m$. If we choose 121 from the first coset and $m11$ from the third coset, then we must choose their product $1m1$ from the second coset, forming the group $mm2$. Similarly 121 and $11m$ necessitate $\bar{4}$, for the group $\bar{4}2m$. These three groups are all possible groups of elements that include one element from each coset of 4 . They are also therefore all possible twin point groups G_{ti} for this case, that is, the collection of all sets of twin operations, the twin operations of each set being unrelated by the structure symmetry.

The twin groups, G_{ti} , plus G_s , are not all the subgroups of G_b . But if all the subgroups of G_{ti} and G_s in turn are added, the list of subgroups of G_b is exhausted.

These arguments apply to both the plane symmetry and point symmetry cases.

Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles, California

Point Groups and Plane Groups in a Two-Sided Plane and their Subgroups¹

By WILLIAM T. HOLSER

(Received December 2, 1957, in revised form February 12, 1958)

Auszug

Es werden die Punktgruppen und Ebenengruppen der doppelseitigen Ebene in der Bezeichnung von HERMANN-MAUGUIN tabelliert und ihre allgemeinen Untergruppen abgeleitet.

Abstract

The point groups and plane groups of a two-sided plane are relisted in HERMANN-MAUGUIN notation, and their general subgroups are derived.

Introduction

Point groups and plane groups related to a plane are of particular concern in the theory of twinning². Inasmuch as the two sides of a twin boundary structure may not be identical, the plane must be regarded as having two sides in its symmetrical relations. These two-sided groups also may be used to indicate the symmetry of liquid crystals³ and of transversely isotropic crystalline aggregates, as well as their derived physical properties. The two-sided plane groups are the most general characterization of the symmetry of a special plane in a space group, and as such may find a use in the solution of crystal structures, similar to that made of the point symmetries of special positions. Furthermore, the operation in the third dimension need not necessarily be translation (up or down) away from the defining plane. It can be any bivalued function: plus and minus, to show the symmetrical interrelation of two kinds of atoms within a single plane,

¹ Publication no. 105, Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles 24, California, USA.

² W. T. HOLSER, The relation of structure to symmetry in twinning. *Z. Kristallogr.* **110** (1958) 249—265.

³ E. ALEXANDER und K. HERRMANN, Zur Theorie der flüssigen Kristalle. *Z. Kristallogr.* **69** (1929) 285—299.

or red and black to show the symmetrical interrelation of two colors in a plane pattern⁴.

In these various applications, and particularly in the theory of twinning, a knowledge of possible subgroups of a given plane group is valuable. In most cases it is the general subgroups that are required, including those with different unit cells⁵. In the study of crystal structures and their twins, the plane groups are also treated as subgroups of the space groups.

The purpose of this paper is to present the plane groups in a readily usable notation, and to derive and list all their subgroups.

Two-sided point groups and plane groups

The 80 plane groups, and the isomorphic 31 point groups, related to a two-sided plane, were derived about thirty years ago by four more or less independent approaches⁶. They are based on one of the four two-dimensional lattices, with the addition of those symmetry elements that are invariant with respect to the plane: 2-, 3-, 4- and 6-fold rotation or inversion axes perpendicular to the plane, any 2-fold axes in the plane, and any glides with translation in the plane.

The plane groups are relisted in Table 1 in a notation consistent with the HERMANN-MAUGUIN form of the International Tables for X-ray Crystallography. The symbol is written in the following sequence: (1) lattice type, (2) symmetry in a direction normal to the plane, arbitrarily taken as the z axis, (3) symmetry in the plane, along an axis designated x , and (4) symmetry in another direction in the plane. For each group the corresponding SCHOENFLIES-type symbols are also listed, after ALEXANDER and HERRMANN⁶. These authors give a concordance of the notations used by others.

Thirty four of the two-sided plane groups may be visualized from the illustrations of the 17 plane groups in the International Tables of

⁴ H. HEESCH, Zur systematischen Strukturtheorie. III. Über die vierdimensionalen Gruppen des dreidimensionalen Raumes. Z. Kristallogr. **73** (1930) 325–345.

⁵ C. HERMANN, Zur systematischen Strukturtheorie. IV. Untergruppen. Z. Kristallogr. **69** (1929) 533–555.

⁶ C. HERMANN, Zur systematischen Strukturtheorie. III. Ketten- und Netzgruppen. Z. Kristallogr. **69** (1929) 250–270; E. ALEXANDER und K. HERRMANN, Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen. Z. Kristallogr. **70** (1929) 328–345 (also ³); L. WEBER, Die Symmetrie homogener ebener Punktsysteme. Z. Kristallogr. **70** (1929) 309–327; H. HEESCH, Zur Strukturtheorie der ebenen Symmetriegruppen. Z. Kristallogr. **71** (1930) 95–102.

Table 1. *The 80 groups of a two-sided plane*

System and lattice*	Point group	Plane group	ALEXANDER-HERRMANN symbol**	System and lattice*	Point group	Plane group	ALEXANDER-HERRMANN symbol**
Oblique <i>p</i>	1	<i>p</i> 1	<i>C</i> 1—1	Rectangular <i>p</i> or <i>c</i>	<i>m</i> 2 <i>m</i>	<i>pa</i> 2 <i>a</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —6
	$\bar{1}$	<i>p</i> $\bar{1}$	<i>C</i> \bar{i} —1			<i>pb</i> 2 ₁ <i>a</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —14
	21	<i>p</i> 21	<i>C</i> 2—1			<i>pn</i> 2 <i>a</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —12
	<i>m</i> 1	<i>pm</i> 1	<i>C</i> 1 <i>h</i> —1			<i>cm</i> 2 <i>m</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —8
		<i>pa</i> 1	<i>C</i> 1 <i>h</i> —2			<i>cb</i> 2 <i>m</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —9
	2/ <i>m</i> 1	$p \frac{2}{m} 1$	<i>C</i> 2 <i>h</i> —1		<i>mmm</i>	$p \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	<i>Vh</i> —1
Rectangular <i>p</i> or <i>c</i>		$p \frac{2}{a} 1$	<i>C</i> 2 <i>h</i> —2			$\frac{2}{m} \frac{2}{1} \frac{2}{2}$	<i>Vh</i> —3
	12	<i>p</i> 12	<i>C</i> 2—2			$p \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{a}$	<i>Vh</i> —9
		<i>p</i> 12 ₁	<i>C</i> 2—3			$\frac{2}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	<i>Vh</i> —8
		<i>c</i> 12	<i>C</i> 2—4			$p \frac{2}{n} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	<i>Vh</i> —2
	<i>1m</i>	<i>p</i> 1 <i>m</i>	<i>C</i> 1 <i>h</i> —3			$\frac{2}{m} \frac{2}{b} \frac{2}{a}$	<i>Vh</i> —5
		<i>p</i> 1 <i>b</i>	<i>C</i> 1 <i>h</i> —4			$p \frac{2}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{a}$	<i>Vh</i> —11
		<i>c</i> 1 <i>m</i>	<i>C</i> 1 <i>h</i> —5			$\frac{2}{n} \frac{2}{m} \frac{2}{a}$	<i>Vh</i> —7
	12/ <i>m</i>	$p1 \frac{2}{m}$	<i>C</i> 2 <i>h</i> —3			$p \frac{2}{a} \frac{2}{b} \frac{2}{m}$	<i>Vh</i> —10
		$p1 \frac{2}{m} 1$	<i>C</i> 2 <i>h</i> —5			$\frac{2}{a} \frac{2}{b} \frac{2}{a}$	<i>Vh</i> —6
		$c1 \frac{2}{m}$	<i>C</i> 2 <i>h</i> —7			$p \frac{2}{n} \frac{2}{b} \frac{2}{a}$	<i>Vh</i> —4
		$p1 \frac{2}{b}$	<i>C</i> 2 <i>h</i> —4			$c \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	<i>Vh</i> —12
		$p1 \frac{2}{b}$	<i>C</i> 2 <i>h</i> —6			$\frac{2}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	
	222	<i>p</i> 222	<i>V</i> —1	Square <i>p</i>	4	<i>p</i> 4	<i>C</i> 4—1
		<i>p</i> 222 ₁	<i>V</i> —3		$\bar{4}$	<i>p</i> $\bar{4}$	<i>S</i> 4—1
		<i>p</i> 22 ₁ 2 ₁	<i>V</i> —2		4/ <i>m</i>	$p \frac{4}{m}$	<i>C</i> 4 <i>h</i> —1
		<i>c</i> 222	<i>V</i> —4			$p \frac{4}{n}$	<i>C</i> 4 <i>h</i> —2
	2 <i>mm</i>	<i>p</i> 2 <i>mm</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —1		422	<i>p</i> 422	<i>D</i> 4—1
		<i>p</i> 2 <i>ma</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —2			<i>p</i> 4 ₁ 2	<i>D</i> 4—2
		<i>p</i> 2 <i>ba</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —10		4 <i>mm</i>	<i>p</i> 4 <i>mm</i>	<i>C</i> 4 <i>v</i> —1
		<i>c</i> 2 <i>mm</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —3			<i>p</i> 4 <i>bm</i>	<i>C</i> 4 <i>v</i> —2
	<i>m</i> 2 <i>m</i>	<i>pm</i> 2 <i>m</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —4				
		<i>pm</i> 2 ₁ <i>a</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —7				
		<i>pa</i> 2 ₁ <i>m</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —5				
		<i>pb</i> 2 <i>m</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —11				
		<i>pn</i> 2 ₁ <i>m</i>	<i>C</i> 2 <i>v</i> —13				

* International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1 (Kynoch, Birmingham, 1952) p. 46.

** E. ALEXANDER und K. HERRMANN, Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen. Z. Kristallogr. **70** (1929) 328—345.

Table 1 (continued).

System and lattice *	Point group	Plane group	ALEXANDER-HERRMANN symbol **	System and lattice *	Point group	Plane group	ALEXANDER-HERRMANN symbol **
Square <i>p</i>	$\bar{4}2m$	$p\bar{4}2m$	$\Gamma d-1$	Hexagonal <i>p</i>	$3m$	$p3m1$	$C3v-1$
		$p\bar{4}2_1m$	$Vd-2$			$p31m$	$C3v-2$
		$p4m2$	$Vd-3$		$\bar{3}m$	$p\bar{3}1\frac{2}{m}$	$D3d-1$
		$p4b2$	$Vd-4$			$p\bar{3}\frac{2}{m}1$	$D3d-2$
	$4/mmm$	$p\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$D4h-1$				
		$p\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$D4h-2$		6	$p6$	$C6-7$
		$p\frac{4}{m}\frac{2}{1}\frac{2}{m}$	$D4h-4$		$\bar{6}$	$p\bar{6}$	$C3h-1$
		$p\frac{4}{m}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$D4h-4$		$6/m$	$p\frac{6}{m}$	$C6h-1$
		$p\frac{4}{n}\frac{2}{1}\frac{2}{m}$	$D4h-3$		622	$p622$	$D6-1$
					$6mm$	$p6mm$	$C6v-1$
					$\bar{6}m2$	$p\bar{6}m2$	$D3h-1$
						$p\bar{6}2m$	$D3h-2$
					$6/mmm$	$p\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$D6h-1$
Hexagonal <i>p</i>	3	$p3$	$C3-1$				
	$\bar{3}$	$p\bar{3}$	$C3i-1$				
	32	$p312$ $p321$	$D3-1$ $D3-2$				

X-ray Crystallography⁷, by the addition or lack of a mirror in the plane. ALEXANDER and HERRMANN illustrate 26 others.

Point subgroups

The 31 point groups of a two-sided plane are the 32 crystallographic groups, minus the 5 cubic groups and plus alternate orientations for the 4 crystallographic groups 2 , m , $2/m$, and $mm2$ ⁸. A previous tabulation⁹ of the subgroups of the crystallographic point groups was used to determine the subgroups of the 31 point groups in a two-sided plane. They are listed in Table 2.

Plane subgroups

A general method of deriving subgroups was outlined by HERRMANN⁵. Later BUERGER¹⁰ independently derived a method that is similar in most but not all respects. A combination of these two approaches is

⁷ International Tables for X-ray Crystallography. Vol. 1, Birmingham, 1952, p. 58-72.

⁸ C. HERRMANN⁶, p. 251.

⁹ International Tables for X-ray Crystallography⁷, p. 36-37.

¹⁰ M. J. BUERGER, Derivate crystal structures. J. Chem. Physics 15 (1947) 1-16.

used here to derive all the subgroups of the 80 two-sided plane groups, in the following way. In the nomenclature of HERMANN, certain subgroups are characterized as *cell-equivalent* if they are based on the

Table 2. *Subgroups of the point groups in a two-sided plane*

Point group	Subgroups
1	
$\bar{1}$	1
21	1
$m\bar{1}$	1
$2/m\bar{1}$	$m\bar{1}$, 21, $\bar{1}$, 1
12	1
$1m$	1
$12/m$	$1m$, 12, $\bar{1}$, 1
222	12, 21, 1
$2mm$	$1m$, 21, 1
$m2m$	$1m$, 12, $m\bar{1}$, 1
mmm	$m2m$, $2mm$, 222, $12/m$, $1m$, 12, $2/m\bar{1}$, $m\bar{1}$, 21, $\bar{1}$, 1
4	21, 1
$\bar{4}$	21, 1
$4/m$	$\bar{4}$, 4, $2/m\bar{1}$, $m\bar{1}$, 21, $\bar{1}$, 1
422	4, 222, 12, 21, 1
$4mm$	4, $2mm$, $1m$, 21, 1
$\bar{4}2m$	$\bar{4}$, $2mm$, 222, $1m$, 12, 21, 1
$4/mmm$	$\bar{4}2m$, $4mm$, 422 , $4/m$, $\bar{4}$, 4, mmm , $m2m$, $2mm$, 222, $12/m$, $1m$, 12, $2/m\bar{1}$, $m\bar{1}$, 21, $\bar{1}$, 1
3	1
$\bar{3}$	3, $\bar{1}$, 1
32	3, 12, 1
$3m$	3, $1m$, 1
$\bar{3}m$	$3m$, 32, $\bar{3}$, 3, $12/m$, $1m$, 12, $\bar{1}$, 1
6	3, 21, 1
$\bar{6}$	3, $m\bar{1}$, 1
$6/m$	$\bar{6}$, 6, $\bar{3}$, 3, $2/m\bar{1}$, $m\bar{1}$, 21, $\bar{1}$, 1
622	6, 32, 3, 222, 12, 21, 1
$6mm$	6, $3m$, 3, $2mm$, $1m$, 21, 1
$\bar{6}m2$	$\bar{6}$, $3m$, 32, 3, $m2m$, $1m$, 12, $m\bar{1}$, 1
$6/mmm$	$\bar{6}m2$, $6mm$, 622, $6/m$, $\bar{6}$, 6, $\bar{3}m$, $3m$, 32, $\bar{3}$, 3, mmm , $m2m$, $2mm$, 222, $12/m$, $1m$, 12, $2/m\bar{1}$, $m\bar{1}$, 21, $\bar{1}$, 1

same lattice (not just the same *type* of lattice), or as *class-equivalent* if they are isomorphic with the same point group. HERMANN shows that any general subgroup U of the group S , must be a class-equivalent subgroup of another group M , that is in turn a cell-equivalent sub-

group of S . This gives a logical framework upon which one can derive all general subgroups of a given group.

One begins by finding the cell-equivalent subgroups of the 80 two-sided plane groups. HERMANN¹¹ has shown that there will be only one such cell-equivalent plane subgroup in each isomorphic point subgroup. So if the point group isomorphic with a given plane group is located in the first column of Table 2, then for each point subgroup in the second column of Table 2 there will be one and only one isomorphous plane subgroup. In most cases the answer can be written immediately by inspection of the symbols. Due regard must be given to various possible orientations of the symmetry elements, although a subgroup of given symmetry is listed only once. The tabulations of the cell-equivalent subgroups of the 17 pure plane groups¹² and of the 230 space groups¹³ aided in checking the results. The final list of cell-equivalent subgroups is given in the second column of Table 3.

One next looks for the class-equivalent subgroups of each of the 80 two-sided plane groups. This is done by systematically considering each plane group of the same class as the original group, from the third column of Table 1, and asking whether it can be fitted by any set of subelements (BUERGER-derivative elements) of the original set. The set of subelements correspond to a multiple cell in the subgroup. Lists of the possible subelements are provided by BUERGER¹⁴. He notes in the first place that a primitive plane lattice can have either a primitive or centered sublattice. Actually a centered lattice also can have either a primitive or centered sublattice. Although a lattice A may be described conventionally as a centered lattice, a pair of translations can always be found to describe it as a primitive lattice, A' . A centered sublattice a' , of A' , is also a primitive sublattice a in the orientation of the centered lattice A . BUERGER proves that a glide can be a subelement of a mirror, and a screw a subelement of a rotation axis, but not vice-versa.

The number of class-equivalent subgroups (of a given group) differing in size or symmetry is infinite. The present objective is only to determine the different symmetries, without attempting to list the various cell multiplicities in which this symmetry is possible as a

¹¹ C. HERMANN⁵, p. 534.

¹² International Tables for X-ray Crystallography⁷, p. 537.

¹³ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Vol. 1, Berlin, 1935.

¹⁴ International Tables for X-ray Crystallography⁷, p. 6–8. See also p. 536.

subgroup, as done by HERMANN and by BUERGER. On the other hand the minimum multiplicity for any possible subgroup symmetry will not be large, because the multiplicity required for any given subelement is limited at least by its order; actually most subgroup symmetries may be found in a cell not larger than four times that of the original group.

Any deduced set of subelements must be checked to make certain that it forms a group. Analytical tests using vector notation are given by both BUERGER and HERMANN. In the present instance, however, the set of subelements can be compared directly with the arrangement already known for the subgroup that one is trying to derive. If the number and positions of the elements are equivalent in the two cases, then the subgroup does exist. Proceeding in this manner, a complete list of class-equivalent subgroups is made for each of the 80 two-sided plane groups, as listed in column 3 of Table 3.

It is now only necessary to apply HERMANN's theorem in order to find all general subgroups of a given group. In Table 3, a given group is located in column 1, and all cell-equivalent subgroups noted from column 2. Each of these cell-equivalent subgroups (including the original group) is now located in column 1, and *their* class-equivalent subgroups listed from column 3. The latter are the general subgroups of the original group, and are compiled in column 4 of Table 3.

Derivation of the general subgroups of the plane group $p12/b$ provides a simple example of the procedure. The plane group $p12/b$ is isomorphous with point group $12/m$. In Table 2 the subgroups of $12/m$ are $1m$, 12 , $\bar{1}$, and 1 . For each of these we can immediately write the appropriate cell-equivalent plane subgroup, $p1b$, $p12$, $p\bar{1}$, and $p1$, which are then listed in column 2 of Table 3. The class-equivalent subgroups of $p12/b$ must be chosen from the list of all plane groups that are isomorphic with the same point group, or class, $12/m$. Columns 2 and 3 of Table 1 indicate that these are $p12/m$, $p12_1/m$, $c12/m$, $p12/b$, and $p12_1/b$. The possible sublattices of p are p or c , the subelements of 2 are 2 or 2_1 , and of b are only b (not m). The only group in the above list made up of these subelements is $p12_1/b$ ($c12_1/b$ is equivalent and so was not listed in Table 1). In the course of constructing Table 3, similar reasoning would have found the class-equivalent subgroups of $p1b$ (none), $p12$ ($c12$ and $p12_1$), $p\bar{1}$ (none), and $p1$ (none). The total list of general subgroups of $p12/b$ is then the sum of these class-equivalent subgroups of its cell-equivalent subgroups: $p12_1/b$, $p1b$, $c12$, $p12_1$, $p12$, $p\bar{1}$, and $p1$. Note that our

Table 3. Subgroups of the plane groups in a two-sided plane

Plane group	Cell-equivalent subgroups	Class-equivalent subgroups	General subgroups
$p1$	—	—	—
$p\bar{1}$	$p1$	—	$p1$
$p21$	$p1$	—	$p1$
$pm1$	$p1$	$pa1$	$pa1, p1$
$pa1$	$p1$	—	$p1$
$p2/m1$	$pm1, p21, p\bar{1}, p1$	$p2/a1$	$p2/a1, pa1, pm1, p21, p\bar{1}, p1$
$p2/a1$	$pa1, p21, p\bar{1}, p1$	—	$pa1, p21, p\bar{1}, p1$
$p12$	$p1$	$c12, p12_1$	$c12, p12_1, p1$
$p12_1$	$p1$	—	$p1$
$c12$	$p1$	$p12_1, p12$	$p12_1, p12, p1$
$p1m$	$p1$	$c1m, p1b$	$c1m, p1b, p1$
$p1b$	$p1$	—	$p1$
$c1m$	$p1$	$p1b, p1m$	$p1b, p1m, p1$
$p12/m$	$p1m, p12, p\bar{1}, p1$	$p12_1/b, p12/b,$ $c12/m, p12_1/m$	$p12_1/b, p12/b, c12/m, p12_1/m,$ $c1m, p1b, p1m, c12, p12_1, p12,$ $p\bar{1}, p1$
$p12_1/m$	$p1m, p12_1, p\bar{1}, p1$	$p12_1/b$	$p12_1/b, c1m, p1b, p1m, p12_1,$ $p\bar{1}, p1$
$c12/m$	$c/m, c12, p\bar{1}, p1$	$p12_1/b, p12/b,$ $p12_1/m, p12/m$	$p12_1/b, p12/b, p12_1/m, p12/m,$ $c1m, p1b, p1m, c12, p12_1, p12,$ $p\bar{1}, p1$
$p12/b$	$p1b, p12, p\bar{1}, p1$	$p12_1/b$	$p12_1/b, p1b, c12, p12_1, p12,$ $p\bar{1}, p1$
$p12_1/b$	$p1b, p12_1, p\bar{1}, p1$	—	$p1b, p12_1, p\bar{1}, p1$
$p222$	$p12, p21, p1$	$c222, p22_12_1, p222_1$	$c222, p22_12_1, p222_1, c12, p12_1,$ $p12, p21, p1$
$p222_1$	$p12_1, p12, p21, p1$	$p22_12_1$	$p22_12_1, c12, p12_1, p12, p21, p1$
$p22_12_1$	$p12_1, p21, p1$	—	$p12_1, p21, p1$
$c222$	$c12, p21, p1$	$p22_12_1, p222_1, p222$	$p22_12_1, p222_1, p222, c12, p12_1,$ $p12, p21, p1$
$p2mm$	$p1m, p21, p1$	$c2mm, p2ba$ $p2ma$	$c2mm, p2ba, p2ma, c1m, p1b,$ $p1m, p21, p1$
$p2ma$	$p1b, p1m, p21, p1$	$p2ba$	$p2ba, c1m, p1b, p1m, p21, p1$
$p2ba$	$p1b, p21, p1$	—	$p1b, p21, p1$
$c2mm$	$c1m, p21, p1$	$p2ba, p2ma,$ $p2mm$	$p2ba, p2ma, p2mm, c1m, p1b,$ $p1m, p21, p1$
$pm2m$	$p1m, p12, pm1,$ $p1$	$cb2m, cm2m,$ $pn2a, pb2_1a, pa2a,$ $pn2_1m, pb2m,$ $pa2_1m, pm2_1a$	$cb2m, cm2m, pn2a, pb2_1a,$ $pa2a, pn2_1m, pb2m, pa2_1m,$ $pm2_1a, c1m, p1b, p1m, c12,$ $p12_1, p12, pa1, pm1, p1$
$pm2_1a$	$p1b, p12_1, pm1, p1$	$pb2_1a$	$pb2_1a, p1b, p12_1, pa1, pm1, p1$
$pa2_1m$	$p1m, p12_1, pm1,$ $p1$	$pn2_1m$	$pn2_1m, c1m, p1b, p1m, p12_1,$ $pa1, pm1, p1$

Table 3 (continued).

Plane group	Cell-equivalent subgroups	Class-equivalent subgroups	General subgroups
<i>pb2m</i>	<i>p1m, p12, pa1, p1</i>	<i>pn2a, pb2₁a, pn2₁m</i>	<i>pn2a, pb2₁a, pn2₁m, c1m, p1b, p1m, c12, p12₁, p12, pa₁, p1.</i>
<i>pn2₁m</i>	<i>p1m, p12₁, pa1, p1</i>	—	<i>c1m, p1b, p1m, p12₁, pa1, p1</i>
<i>pa2a</i>	<i>p1b, p12, pa1, p1</i>	<i>pn2a</i>	<i>pn2a, p1b, c12, p12₁, p12, pa1, p1</i>
<i>pb2₁a</i>	<i>p1b, p12₁, pa1, p1</i>	—	<i>p1b, p12₁, pa1, p1</i>
<i>pn2a</i>	<i>p1b, p12, pa1, p1</i>	—	<i>p1b, c12, p12₁, p12, pa1, p1</i>
<i>cm2m</i>	<i>c1m, c12, pm1, p1</i>	<i>cb2m, pn2a, pb2₁a, pa2a, pn2₁m, pb2m, pa2₁m, pm2m, c1m, p1b, p1m, c12, pm2₁a, pm2m</i>	<i>cb2m, pn2a, pb2₁a, pa2a, pn2₁m, pb2m, pa2₁m, pm2₁a, pm2m, c1m, p1b, p1m, c12, p12₁, p12, pa1, pm1, p1</i>
<i>cb2m</i>	<i>c1m, c12, pa1, p1</i>	<i>pn2a, pb2₁a, pn2₁m, pb2m</i>	<i>pn2a, pb2₁a, pn2₁m, pb2m, c1m, p1b, p1m, c12, p12₁, p12, pa1, p1</i>
<i>pmmm</i>	<i>pm2m, p2mm, p222, p12/m, p1m, p12, p2/m1, pm1, p21, p1, p1</i>	<i>camm, cmmm, pnba, paba, pabm, pnma, pama, pmba, pnmm, pamm, pmna</i>	<i>camm, cmmm, pnba, paba, pabm, pnma, pama, pmba, pnmm, pamm, pmma, cb2m, cm2m, pn2a, pb2₁a, pa2a, pn2₁m, pb2m, pa2₁m, pm2₁a, pm2m, c2mm, p2ba, p2ma, p2mm, c222, p22₁2₁, p222₁, p222, p12₁/b, p12/b, c12/m, p12₁/m, p12/m, c1m, p1b, p1m, c12, p12₁, p12, p2/a1, p2/m1, pa1, pm1, p21, p1, p1</i>
<i>pnma</i>	<i>pm2₁a, pm2m, p2ma, p222₁, p12/b, p12₁/m, p1b, p1m, p2/m1, pm1, p21, p1, p1</i>	<i>paba, pabm, pmba</i>	<i>paba, pabm, pmba, cb2m, cm2m, pn2a, pb2₁a, pa2a, pn2₁m, pb2m, pa2₁m, pm2₁a, p2ba, p2ma, pm2m, p22₁2₁, p222₁, p12₁/b, p12/b, p12₁/m, c1m, p1b, p1m, p2a/1, p2/m1, pa1, pm1, p21, p1, p1</i>
<i>pamm</i>	<i>pb2m, pa2₁m, p2mm, p222₁, p12₁/m, p12/m, p1m, p12₁, p12, p2/a1, pa1, p21, p1, p1</i>	<i>pabm, pnma, pnmm</i>	<i>pabm, pnma, pnmm, pn2a, pb2₁a, pn2₁m, pb2m, pa2₁m, c2mm, p2ba, p2ma, p2mm, p22₁2₁, p222₁, p12₁/b, p12/b, c12/m, p12₁/m, c1m, p1b, p1m, c12, p12₁, p12, p2/a1, pa1, p21, p1, p1</i>
<i>pnmm</i>	<i>pn2₁m, p2mm, p22₁2₁, p12₁/m, p1m, p12₁, p2/a1, pa1, p21, p1, p1</i>	—	<i>pn2₁m, c2mm, p2ba, p2ma, p2mm, p22₁2₁, p12₁/b, p12₁/m, c1m, p1b, p1m, p2/a1, pa1, p21, p1, p1</i>

Table 3 (continued).

Plane group	Cell-equivalent subgroups	Class-equivalent subgroups	General subgroups
<i>pmba</i>	$pm2_1a$, $p2ba$, $p22_12_1$, $p12_1/b$, $p1b$, $p12_1$, $p2/m1$, $pm1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$	—	$pb2_1a$, $pm2_1a$, $p2ba$, $p22_12_1$, $p12_1/b$, $p1b$, $p12_1$, $p2/a1$, $p2/m1$, $pa1$, $pm1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$
<i>pama</i>	$pa2a$, $pb2m$, $p2ma$, $p222$, $p12_1/b$, $p12/m$, $p1b$, $p1m$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p\bar{1}$, $p1$	<i>pnba</i> , <i>paba</i> , <i>pnma</i>	<i>pnba</i> , <i>paba</i> , <i>pnma</i> , <i>pn2a</i> , $pb2_1a$, $pa2a$, $pn2_1m$, $pb2m$, $p2ba$, $p2ma$, $c222$, $p22_12_1$, $p222_1$, $p222$, $p12_1/b$, $p12_1/m$, $c1m$, $p1b$, $p1m$, $c12$, $p12_1$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p\bar{1}$, $p1$
<i>pnma</i>	$pn2a$, $pn2_1m$, $p2ma$, $p222_1$, $p12_1/b$, $p12/m$, $p1b$, $p1m$, $p12_1$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p\bar{1}$, $p1$	—	$pn2a$, $pn2_1m$, $p2ba$, $p2ma$, $p22_12_1$, $p222_1$, $p12_1/b$, $p12/b$, $c12/m$, $p12_1/m$, $p12/m$, $c1m$, $p1b$, $p1m$, $c12$, $p12_1$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p\bar{1}$, $p1$
<i>pabm</i>	$pb2_1a$, $pa2_1m$, $p2ma$, $p22_12_1$, $p12_1/b$, $p12_1/m$, $p1b$, $p1m$, $p12_1$, $p2/a1$, $pa1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$	—	$pb2_1a$, $pn2_1m$, $pa2_1m$, $p2ba$, $p2ma$, $p22_12_1$, $p12_1/b$, $p12_1/m$, $c1m$, $p1b$, $p1m$, $p12_1$, $p2/a1$, $pa1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$
<i>paba</i>	$pb2_1a$, $pa2a$, $p2ba$, $p222_1$, $p12_1/b$, $p12/b$, $p1b$, $p12_1$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$	—	$pn2a$, $pb2_1a$, $pa2a$, $p2ba$, $p22_12_1$, $p222_1$, $p12_1/b$, $p12/b$, $p1b$, $c12$, $p12_1$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$
<i>pnba</i>	$pn2a$, $p2ba$, $p222$, $p12/b$, $p1b$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$	—	$pn2a$, $p2ba$, $c222$, $p22_12_1$, $p222_1$, $p222$, $p12_1/b$, $p12/b$, $p1b$, $p12$, $p2/a1$, $pa1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$
<i>cmmm</i>	$cm2m$, $c2mm$, $c222$, $c12/m$, $c1m$, $c12$, $p2/m1$, $pm1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$	<i>cammm</i> , <i>pnba</i> , <i>paba</i> , <i>pabm</i> , <i>pnma</i> , <i>pama</i> , <i>pmba</i> , <i>pnmm</i> , <i>pamm</i> , <i>pmma</i> , <i>pmmm</i>	<i>cammm</i> , <i>pnba</i> , <i>paba</i> , <i>pabm</i> , <i>pnma</i> , <i>pama</i> , <i>pmba</i> , <i>pnmm</i> , <i>pamm</i> , <i>pmma</i> , <i>pmmm</i> , <i>cb2m</i> , $cm2m$, $pn2a$, $pb2_1a$, $pa2a$, $pn2_1m$, $pb2m$, $pa2_1m$, $pm2_1a$, $pm2m$, $c2mm$, $p2ba$, $p2ma$, $p2mm$, $c222$, $p22_12_1$, $p222_1$, $p222$, $p12_1/b$, $p12/b$, $c12/m$, $p12_1/m$, $p12/m$, $c1m$, $p1b$, $p1m$, $c12$, $p12_1$, $p12$, $p2/a1$, $p2/m1$, $pa1$, $pm1$, $p21$, $p\bar{1}$, $p1$

Table 3 (continued).

Plane group	Cell-equivalent subgroups	Class-equivalent subgroups	General subgroups
<i>cmm</i>	<i>cb2m</i> , <i>c2mm</i> , <i>c222</i> , <i>c12/m</i> , <i>c1m</i> , <i>c12</i> , <i>p2/a1</i> , <i>pa1</i> , <i>p21</i> , $\bar{p}1$, <i>p1</i>	<i>pnba</i> , <i>paba</i> , <i>pabm</i> , <i>pnma</i> , <i>pama</i> , <i>pnmm</i> , <i>pamm</i>	<i>pnba</i> , <i>paba</i> , <i>pabm</i> , <i>pnma</i> , <i>pama</i> , <i>pnmm</i> , <i>pamm</i> , <i>cb2m</i> , <i>pn2a</i> , <i>pb2a</i> , <i>pn2m</i> , <i>pb2m</i> , <i>c2mm</i> , <i>p2ba</i> , <i>p2ma</i> , <i>p2mm</i> , <i>c222</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p222₁</i> , <i>p222</i> , <i>p12₁/b</i> , <i>p12/b</i> , <i>c12/m</i> , <i>p12₁/m</i> , <i>p12/m</i> , <i>c1m</i> , <i>p1a</i> , <i>p1m</i> , <i>p2/a1</i> , <i>pa1</i> , <i>p21</i> , $\bar{p}1$, <i>p1</i>
<i>p4</i>	<i>p21</i> , <i>p1</i>	—	<i>p21</i> , <i>p1</i>
$\bar{p}4$	$\bar{p}21$, <i>p1</i>	—	$\bar{p}21$, <i>p1</i>
<i>p4/m</i>	$\bar{p}4$, <i>p4</i> , <i>p2/m1</i> , <i>pm1</i> , <i>p21</i> , $\bar{p}1$, <i>p1</i>	<i>p4/n</i>	<i>p4/n</i> , $\bar{p}4$, <i>p4</i> , <i>p2/a1</i> , <i>p2/m1</i> , <i>pa1</i> , <i>pm1</i> , <i>p21</i> , $\bar{p}1$, <i>p1</i>
<i>p4/n</i>	$\bar{p}4$, <i>p4</i> , <i>p2/a1</i> , <i>pa1</i> , <i>p21</i> , $\bar{p}1$, <i>p1</i>	—	$\bar{p}4$, <i>p4</i> , <i>p2/a1</i> , <i>pa1</i> , <i>p21</i> , $\bar{p}1$, <i>p1</i>
<i>p422</i>	<i>p4</i> , <i>c222</i> , <i>p222</i> , <i>p12</i> , <i>c12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	<i>p42₁2</i>	<i>p42₁2</i> , <i>p4</i> , <i>c222</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p222₁</i> , <i>p222</i> , <i>c12</i> , <i>p12₁</i> , <i>p12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
<i>p42₁2</i>	<i>p4</i> , <i>c222</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p12₁</i> , <i>c12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	—	<i>p4</i> , <i>c222</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p222₁</i> , <i>p222</i> , <i>c12</i> , <i>p12₁</i> , <i>p12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
<i>p4mm</i>	<i>p4</i> , <i>c2mm</i> , <i>p2mm</i> , <i>c1m</i> , <i>p1m</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	<i>p4bm</i>	<i>p4bm</i> , <i>p4</i> , <i>c2mm</i> , <i>p2ba</i> , <i>p2ma</i> , <i>p2mm</i> , <i>c1m</i> , <i>p1b</i> , <i>p1m</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
<i>p4bm</i>	<i>p4</i> , <i>c2mm</i> , <i>p2ba</i> , <i>c1m</i> , <i>p1a</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	—	<i>p4</i> , <i>c2mm</i> , <i>p2ba</i> , <i>p2ma</i> , <i>p2mm</i> , <i>c1m</i> , <i>p1b</i> , <i>p1m</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
$\bar{p}42m$	$\bar{p}4$, <i>c2mm</i> , <i>p222</i> , <i>c1m</i> , <i>p12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	$\bar{p}4b2$, $\bar{p}4m2$, $\bar{p}421m$	$\bar{p}4b2$, $\bar{p}4m2$, $\bar{p}421m$, $\bar{p}4$, <i>c2mm</i> , <i>p2ba</i> , <i>p2ma</i> , <i>p2mm</i> , <i>c222</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p222₁</i> , <i>c1m</i> , <i>p1b</i> , <i>p1m</i> , <i>c12</i> , <i>p12₁</i> , <i>p12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
$\bar{p}421m$	$\bar{p}4$, <i>c2mm</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>c1m</i> , <i>p12₁</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	—	$\bar{p}4$, <i>c2mm</i> , <i>p2ba</i> , <i>p2ma</i> , <i>p2mm</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p12₁</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
$\bar{p}4m2$	$\bar{p}4$, <i>p2mm</i> , <i>c222</i> , <i>p1m</i> , <i>c12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	$\bar{p}4b2$, $\bar{p}421m$, $\bar{p}42m$	$\bar{p}4b2$, $\bar{p}421m$, $\bar{p}42m$, $\bar{p}4$, <i>c222</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p222₁</i> , <i>p222</i> , <i>c1m</i> , <i>p1b</i> , <i>p1m</i> , <i>c1m</i> , <i>p1b</i> , <i>p1m</i> , <i>c12</i> , <i>p12₁</i> , <i>p12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
$\bar{p}4b2$	$\bar{p}4$, <i>p2ba</i> , <i>c222</i> , <i>p1a</i> , <i>p12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>	—	$\bar{p}4$, <i>p2ba</i> , <i>c222</i> , <i>p22₁2₁</i> , <i>p222₁</i> , <i>p222</i> , <i>p1a</i> , <i>c12</i> , <i>p12₁</i> , <i>p12</i> , <i>p21</i> , <i>p1</i>
<i>p4/nmm</i>	$\bar{p}42m$, $\bar{p}4m2$, <i>p4mm</i> , <i>p422</i> , <i>p4/m</i> , $\bar{p}4$, <i>p4</i> , <i>cmmm</i> , <i>pnmm</i> , <i>cm2m</i> , <i>pm2m</i> , <i>c2mm</i> , <i>p2mm</i> , <i>c222</i> , <i>p222</i> , <i>c12/m</i> , <i>p12/m</i> , <i>c1m</i> , <i>pm1</i> ,	<i>p4/nmm</i> , <i>p4/mbm</i> , <i>p4/nbm</i>	<i>p4/nmm</i> , <i>p4/mbm</i> , <i>p4/nbm</i> , $\bar{p}4b2$, $\bar{p}4m2$, $\bar{p}42m$, $\bar{p}421m$, $\bar{p}42m$, <i>p4bm</i> , <i>p4mm</i> , <i>p42₁2</i> , <i>p422</i> , <i>p4/n</i> , <i>p4/m</i> , $\bar{p}4$, <i>p4</i> , <i>cammm</i> , <i>cmmm</i> , <i>pnba</i> , <i>paba</i> , <i>pabm</i> , <i>pnma</i> , <i>pama</i> , <i>pnba</i> , <i>pnmm</i> , <i>pamm</i> , <i>pnma</i> , <i>pnmm</i> , <i>cb2m</i> , <i>cm2m</i> , <i>pn2a</i> , <i>pb2a</i> ,

Table 3 (continued).

Plane group	Cell-equivalent subgroups	Class-equivalent subgroups	General subgroups
$p4/mmm$ (cont.)	$p21, p\bar{1}, p1$		$pa2a, pn2_1m, pb2m, pa2_1m, pm2_1a, pm2m, c2mm, p2ba, p2ma, p2mm, c222, p22_12_1, p222_1, p222, p12_1/b, p12/b, c12/m, p12_1/m, p12/m, c1m, p1b, p1m, c12, p12_1, p12, p2/a1, p2/m1, pa1, pm1, p21, p\bar{1}, p1$
$p4/nbm$	$p\bar{4}2m, p\bar{4}b2, p4bm, p422, p4/n, p\bar{4}, p4, camm, pnba, cb2m, pn2a, c2mm, p2ba, c222, p222, c12/m, p12/b, c1m, p1b, c12, p12, p2/a1, pa1, p21, p\bar{1}, p1$	—	$p\bar{4}b2, p\bar{4}m2, p\bar{4}2_1m, p\bar{4}2m, p4bm, p4/n, p\bar{4}, p4, camm, pnba, paba, pabm, pnma, pama, pnmm, pamm, cb2m, pn2a, pb2_1a, pn2_1m, pb2m, c222, p22_12_1, p222_1, p222, p12_1/b, p12/b, c12/m, p12_1/m, p12/m, c1m, p1b, p1m, c12, p12_1, p12, p2/a1, pa1, p21, p\bar{1}, p1$
$p4/mbm$	$p\bar{4}2_1m, p\bar{4}b2, p4bm, p42_12, p4/m, p\bar{4}, p4, cmmm, pmba, cm2m, pb2m, c2mm, p2ba, c222, p22_12_1, p2_1/b, c12/m, c1m, p1b, c12, p12_1, p2/m1, pm1, p21, p\bar{1}, p1$	$p4/nbm, p4/nmm$	$p4/nbm, p4/nmm, p\bar{4}b2, p\bar{4}2_1m, p4bm, p42_12, p4/n, p4/m, p\bar{4}, p4, camm, cmmm, pnba, paba, pabm, pnma, pama, pmma, pnmm, pamm, pmma, pnmm, cb2m, cm2m, pn2a, pb2_1a, pa2a, pn2_1m, pb2m, pa2_1m, pm2_1a, pm2m, c2mm, p2ba, p2ma, p2mm, c222, p22_12_1, p222_1, p222, p12_1/b, p12/b, c12/m, p12_1/m, p12/m, c1m, p1b, p1m, c12, p12_1, p12, p2/a1, p2/m1, pa1, pm1, p21, p\bar{1}, p1$
$p4/nmm$	$p\bar{4}m2, p\bar{4}2_1m, p4mm, p42_12, p4/n, p\bar{4}, p4, camm, pnmm, cb2m, pn2_1m, c2mm, p2mm, c222, p22_12_1, c12/m, p12_1/m, c1m, p1m, c12, p12_1, p2/a1, pa1, p21, p\bar{1}, p1$	—	$p\bar{4}b2, p\bar{4}m2, p\bar{4}2_1m, p\bar{4}2m, p4bm, p4mm, p42_12, p4/n, p\bar{4}, p4, camm, paba, pabm, pnma, pama, pnmm, panm, cb2m, pn2a, pb2_1a, pn2_1m, pb2m, c2mm, p2ba, p2ma, p2mm, c222, p22_12_1, p222_1, p222, p12_1/b, p12/b, c12/m, p12_1/m, p12/m, c1m, p1a, p1m, c12, p12_1, p12, p2/a1, pa1, p21, p\bar{1}, p1$
$p3$	$p1$	—	$p1$

Table 3 (*continued*).

Plane group	Cell-equivalent subgroups	Class-equivalent subgroups	General subgroups
$p\bar{3}$ $p312$ $p321$ $p3m1$ $p31m$ $p\bar{3}1m$	$p3, p\bar{1}, p1$ $p3, c12, p1$ $p3, c12, p1$ $p3, c1m, p1$ $p3, c1m, p1$ $p31m, p312, p\bar{3},$ $p3, c12/m, c1m,$ $c12, p\bar{1}, p1$	— $p321$ $p312$ $p31m$ $p3m1$ $p\bar{3}m1$	$p\bar{3}, p\bar{1}, p1$ $p321, p3, c12, p12_1, p12, p1$ $p312, p3, c12, p12_1, p12, p1$ $p31m, c1m, p1b, p1m, c1$ $p3m1, c1m, p1b, p1m, c1$ $p31m, p31m, p3m1, p321,$ $p312, p\bar{3}, p3, p12_1/b, p12/b,$ $c12/m, p12_1/m, p12/m, c1m,$ $p1b, p1m, c12, p12_1, p12, p\bar{1},$ $p1$ $p\bar{3}m1, p31m, p3m1, p321,$ $p312, p\bar{3}, p3, p12_1/b, p12/b,$ $c12/m, p12_1/m, p12/m, c1m,$ $p1b, p1m, c12, p12_1, p12, p\bar{1},$ $p1$
$p\bar{3}m1$	$p3m1, p321, p\bar{3},$ $p3, c12/m, c1m,$ $c12, p\bar{1}, p1$	$p\bar{3}m1$	$p3, p21, p1$ $p3, pa1, pm1, p1$ $p\bar{6}, p6, p\bar{3}, p3, p2/a1, p2/m1,$ $pa1, pm1, p21, p\bar{1}, p1$
$p6$ $p\bar{6}$ $p6/m$	$p3, p21, p1$ $p3, pm1, p1$ $p\bar{6}, p6, p\bar{3}, p3,$ $p2/m1, pm1, p21,$ $p\bar{1}, p1$	— — —	$p6, p321, p312, p3, c222,$ $p22_12_1, p222_1, p222, c12, p12_1,$ $p12, p21, p1$
$p622$	$p6, p321, p312,$ $p3, c222, c12,$ $p21, p1$	—	$p6, p31m, p3m1, p3, c2mm,$ $p2ba, p2ma, p2mm, c1m, p1b,$ $p1m, c12, p12_1, p12, pa1,$ $pm1, p1$
$p6mm$	$p6, p31m, p3m1,$ $p3, c2mm, c1m,$ $c12, pm1, p1$	—	$p\bar{6}2m, p31m, p3m1, p321,$ $p312, p3, cb2m, cm2m, pn2a,$ $pb2_1a, pa2a, pn2_1a, pb2m,$ $pa2_1m, pm2_1a, pm2m, c1m,$ $p1b, p1m, c12, p12_1, p12,$ $pa1, pm1, p1$
$p\bar{6}m2$	$p\bar{6}, p3m1, p312,$ $p3, cm2m, c1m,$ $c12, pm1, p1$	$p\bar{6}2m$	$p\bar{6}m2, p31m, p3m1, p321,$ $p312, p3, cb2m, cm2m, pn2a,$ $pb2_1a, pa2a, pn2_1a, pb2m,$ $pa2_1m, pm2_1a, pm2m, c1m,$ $p1b, p1m, c12, p12_1, p12,$ $pa1, pm1, p1$
$p\bar{6}2m$	$p\bar{6}, p31m, p321,$ $p3, cm2m, c1m,$ $c12, p1m, p1$	$p\bar{6}m2$	$p\bar{6}2m, p\bar{6}m2, p6mm, p622,$ $p6/m, p\bar{6}, p6,$ $p\bar{3}m1, p\bar{3}1m,$
$p6/mmm$	$p\bar{6}2m, p\bar{6}m2,$ $p6mm, p622,$ $p6/m, p\bar{6}, p6,$ $p\bar{3}m1, p\bar{3}1m,$	—	$p\bar{6}2m, p\bar{6}m2, p6mm, p622,$ $p6/m, p\bar{6}, p6, p\bar{3}m1, p\bar{3}1m,$ $p31m, p3m1, p321, p312, p\bar{3},$ $p3, camm, cmmm, pnba, paba,$

Table 3 (continued).

Plane group	Cell-equivalent subgroups	Class-equivalent subgroups	General subgroups
$p6/mmm$ (cont.)	$p31m, p3m1,$ $p321, p312, p\bar{3},$ $p3, cmmm, c2mm,$ $c222, c12/m, c1m,$ $c12, p2/m1, pm1,$ $p21, p\bar{1}, p1$		$pabm, pnma, pama, pmba,$ $pnmm, pamm, pnma, pmmm,$ $cb2m, cm2m, pn2a, pb2_1a,$ $pa2a, pn2_1m, pb2_1m, pa2_1m,$ $pm2_1a, pm2m, c2mm, p2ba,$ $p2ma, p2mm, c222, p22_12_1,$ $p222_1, p222, p12_1/b, p12/b,$ $c12/m, p12_1/m, p12/m, c1m,$ $p1b, p1m, c12, p12_1, p12,$ $p2/a1, p2/m1, pa1, pm1, p21,$ $p\bar{1}, p1$

system of derivation did not find $c1m$ as a subgroup of $p12/b$, for while c is a possible sublattice and b is a possible symmetry element for such a sublattice, their combination requires interleaved m planes not available in $p12/b$.

Plane subgroups of the space groups

One other useful consequence of HERMANN's method may be briefly indicated: the 80 two-sided plane groups as subgroups of the 230 space groups. The general relation of this sort was described by HERMANN¹⁵.

Use is again made of the theorem that the general subgroups are class-equivalent subgroups of cell-equivalent subgroups. The original groups are the 230 space groups. Their cell-equivalent subgroups, which are therefore necessarily also space groups, are those already listed in the Internationale Tabellen¹³. Furthermore most of the 230 space groups are isomorphous with one of the 31 point groups in a two-sided plane, and the class-equivalent plane groups must be chosen from among the plane groups that are likewise isomorphous with this point group. The general subgroups are then summed as in the previous derivation.

As a simple example suppose it is required to find all plane groups that are subgroups of the space group $Pbnm$. Reference to the Internationale Tabellen gives a list of 13 cell-equivalent space subgroups of $Pbnm$. For each of these the isomorphic point group is determined,

¹⁵ C. HERMANN⁵, p. 543–546.

in column 2 of Table 1. Then the list of plane groups in column 3 of Table 1 is tested to see which groups contain possible subelements of the space group. In the first place it should be understood that the plane lattice is a sublattice of the space lattice, with all translations in one dimension entirely suppressed; although other translations may also be suppressed. Secondly two orientations are possible (in some cases) for the plane defining the isomorphic point group and its related

Table 4. *Plane subgroups of the space group $Pbnm$ ($= Pnma$)*

Cell-equivalent space subgroup	Isomorphous point group	Class equivalent plane subgroup *
$P2_12_12_1$	222	—
$Pmc2_1$	$m2m$	$pm2_1a$, $pa2_1m$, $pb2_1a$
$Pna2_1$	$m2m$	—
$Pmm2_1$	$m2m$	$pn2_1m$
$P2_1/n$	$12/m$	$p12_1/b$
$P2_1/m$	$12/m$	$p12_1/m$
$P2_1/a$	$12/m$	$p12_1/b$
$P2_1$	12	$p12_1$
Pn	$m1$	$pa1$
	$1m$	$p1b$
Pm	$m1$	$pm1$
	$1m$	$p1m$
Pa	$m1$	$pa1$
	$1m$	$p1b$
$P\bar{1}$	$\bar{1}$	$p\bar{1}$
$P1$	1	$p1$

* Therefore also the general plane subgroups of the space group.

plane groups. If the idea of having a space group isomorphic with two different point groups is troublesome, then the two situations can be considered as different space groups (in this sense there would be more than 230). Finally, some space groups will not have any class-equivalent plane subgroups; in fact the cubic space groups do not have any class-equivalent plane subgroups nor are they isomorphic with any of the 31 point groups.

The final list of the plane subgroups of the space group $Pbnm$ is given in Table 4. In order to generalize this process it would only be necessary to list the class-equivalent plane subgroups for the all other space groups, but this has not been attempted.

This list of general plane subgroups of the space group $Pbnm$ may now be compared with the list of sectional plane groups of $Pbnm$ derived in another paper². All of the sectional plane groups are in column 3 of Table 4. But some of the subgroups, namely $pb2_1a$, $pm1$, and $pa1$ are not in the list of sectional plane groups. This is because the method of deriving the sectional plane groups, which is in turn a consequence of their use, does not separate elements of symmetry arbitrarily, but only by movements of the defining plane. Therefore in this space group a mirror may lie in the plane only if a 2_1 axis also lies in the plane, giving $pm2_1a$ but not $pm1$. Furthermore subelements due simply to multiple translations, as a glide in place of a mirror, are not found in the sectional plane groups, hence no $pb2_1a$ or $pa1$. These missing groups are, however, subgroups of the sectional plane groups. The sectional plane groups bear the same relation to the plane subgroups as the point symmetries of special positions (listed in the International Tables) do to the corresponding point subgroups of a space group.

Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles, California

Die gewellte Struktur des Antigorits. II¹

Von GÜNTHER KUNZE²

Mit 18 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. November 1956)

Abstract

In the first communication about the wavy structure of antigorite it was possible to confirm the theoretically derived wave shape with a one-dimensional FOURIER synthesis with the amplitudes A_{H00} . The result of a two-dimensional FOURIER synthesis with the A_{H0L} confirms the earlier conception and shows that every half wave of the sine-like bent layer is bent elliptically to a first approximation. Both half waves are coupled by Mg bridge atoms. In spite of the curvature, the highly symmetrical and energetically favorable Mg coordination octahedrons are preserved. In the superposition region the normal sixfold tetrahedron links of the Si_2O_5 layer are substituted by fourfold and eightfold links. The ability of the Si_2O_5 layer to form such links may be considered as an essential reason for the existence of the superstructure. The structure determination leads to the space group C_s^1-Pm .

Auszug

In der ersten Mitteilung über die gewellte Struktur des Antigorits² konnte die strukture geometrisch abgeleitete Schichtwellung durch eine eindimensionale FOURIER-Synthese mit den Strukturamplituden A_{H00} sichergestellt werden. Das Ergebnis einer zweidimensionalen FOURIER-Synthese mit den A_{H0L} bestätigt die früheren Vorstellungen und zeigt, daß jede „Halbwelle“ der sinus-ähnlich gewellten Schicht in erster Näherung elliptisch gekrümmt ist. Beide Halbwellen werden durch Mg-Brücken-Atome aneinander gekoppelt. Trotz der Wellung bleiben die hochsymmetrischen und energetisch günstigen Mg-Koordinationsoktaeder erhalten. Im Überlappungsgebiet beider Halbwellen (wo die Wellentangente umkehrt) liegen an Stelle der bekannten sechsgliedrigen Tetraeder-Ringe der Si_2O_5 -Schicht vier- und achtgliedrige Ringe. In der Fähigkeit der Si_2O_5 -Schicht, solche Ringe zu bilden, darf eine wesentliche Ursache für das Entstehen der Überstruktur des Antigorits erblickt werden. Die Struktur-analyse führt auf die Raumgruppe C_s^1-Pm .

¹ Auszugsweise vorgetragen auf der DMG-Tagung, Marburg a. d. L., 17. bis 22. September 1956.

² G. KUNZE, Die gewellte Struktur des Antigorits, I. Z. Kristallogr. **108** (1956) 82–107; im folgenden mit K I bezeichnet.

1. Röntgeninterferenzen beim Antigorit³

Da der Antigorit nur in äußerst kleinen Bereichen kristalline Ordnung aufweist, wurden für die Dreh-, Schwenk- und WEISSENBERG-Aufnahmen der Abb. 1 bis 7 Kriställchen von nur wenigen 10^{-2} mm Ausdehnung verwendet. Dies erforderte ein orientiertes Aufkleben

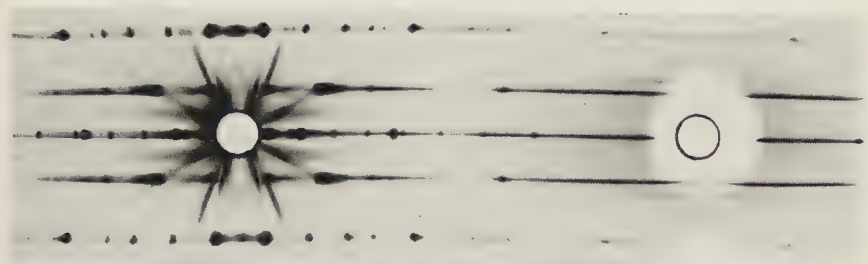


Abb. 1a

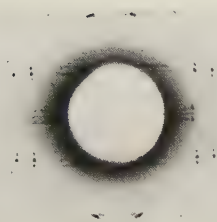


Abb. 1b

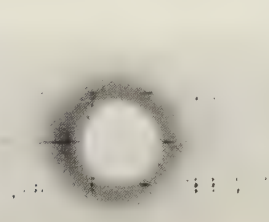


Abb. 1c

- Abb. 1. a) Faserdiagramm von Chrysotil, Fichtelgebirge (Faserachse a);
 b) Drehaufnahme (Drehachse A), Antigorit, Mikonui;
 c) Schwenkaufnahme (Schwenkachse A), Antigorit, Mikonui
 (Schwenkbereich 30° symmetrisch zur C -Achse).

auf die Goniometerstäbchen unter dem Mikroskop unter Zuhilfenahme des optischen Achsenbildes. Beim Antigorit von Mikonui befand sich unter ca. 50 Objekten der angegebenen Größenordnung nur ein einziger Einkristall, alle anderen erwiesen sich als partiell, zum Teil mehrfach verzwilligt mit zumeist nur submikroskopisch kristalliner Ordnung. Ähnliches trifft für den Antigorit der Burgumer Alpe zu. Wir beschränken uns hier auf diese beiden Vorkommen. Ihrem Röntgen-Interferenzbild nach sind sie strukturell miteinander gleichwertig.

³ Die Röntgeninterferenzbilder wurden vom Verf. im Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, angefertigt.

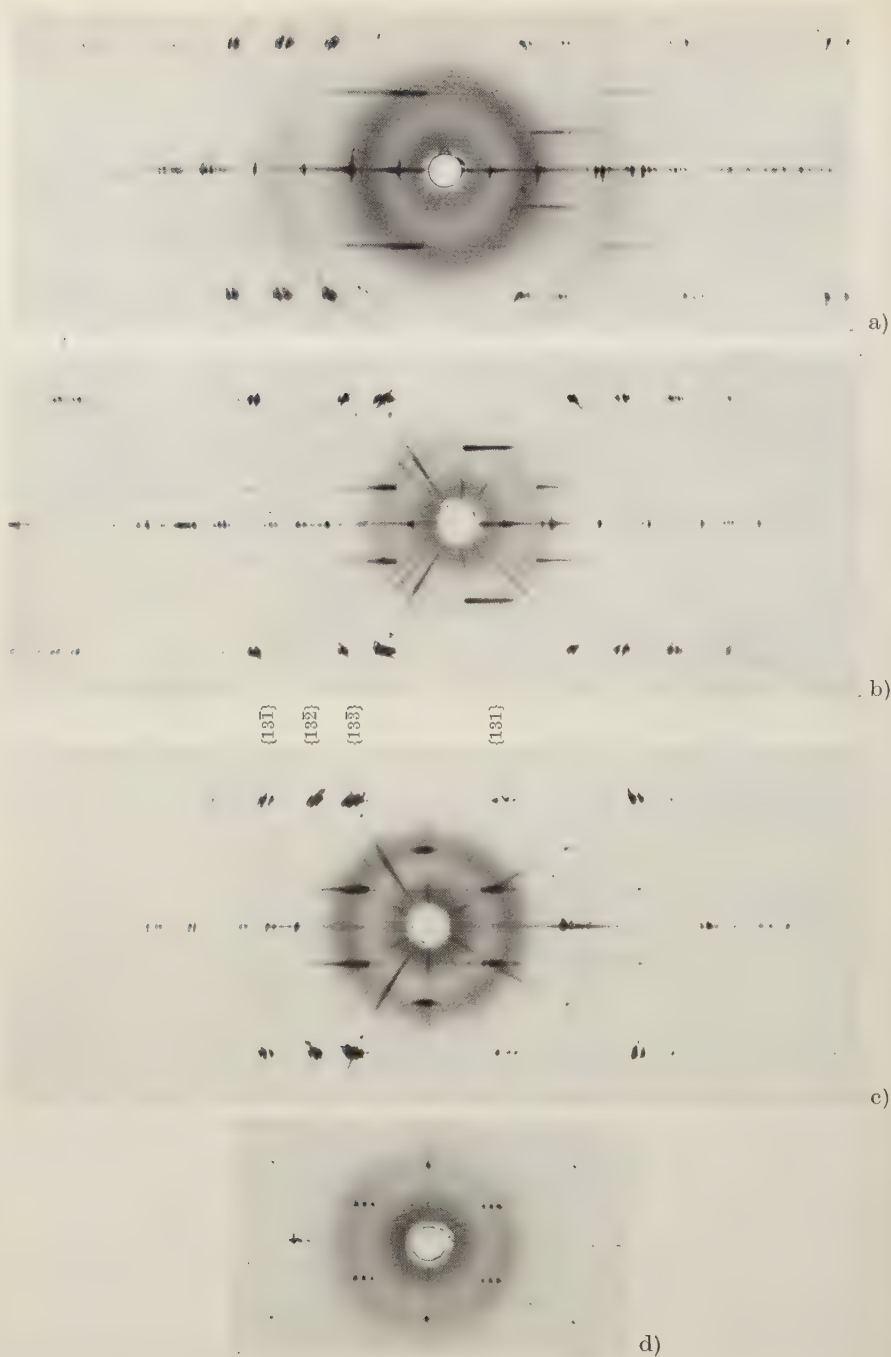


Abb. 2. Antigorit von der Burgomer Alpe, Pfäfers, Tirol. a) Schwenkaufnahme (Schwenkbereich 30° einseitig zur A-Achse, Schwenkmitte bei $\varphi^* \sim +75^\circ$, zu φ^* vgl. Abb. 9); b) Schwenkaufnahme (Schwenkbereich 60° , Schwenkmitte bei $\varphi^* \sim +120^\circ$); c) Schwenkaufnahme (Schwenkbereich 90° , Schwenkmitte bei $\varphi^* \sim -5^\circ$), Schwenkachse stets B; d) LAUE-Aufnahme (Einstrahlungsrichtung $\vec{s}_0 \sim || \textcircled{C}$).

Um die Belichtungszeiten dieser Kleinstobjekte zu verkürzen, wurde allen im folgenden zur Diskussion stehenden, mit CuK -Strahlung hergestellten Einkristallaufnahmen extrem dünne Ni-Folie vorgeschaltet. Es sind daher an einigen Stellen (CuK_β -Reflexe erkennbar. Bei einigen in der Mitte stark geschwärzten Aufnahmen haben wir einen Ausschnitt des kleineren Streuwinkelgebietes hinzugefügt. Abb. 1 vergleicht eine Dreh- bzw. Schwenkaufnahme des Antigorits von Mikomui (Drehachse a) mit dem Faserdiagramm eines Chrysotils (Faser- oder Röllchenachse a). Während das Interferenzbild des Chrysotils, wie man aus den stark ausschwänzenden Reflexen und der ausgeprägten Schichtlinienstreuung erkennt, ganz von Zylinderfunktionen beherrscht wird, ist das des Antigorits in einzelne, klar getrennte und gruppenhaft auftretende Reflexe einer Feinstruktur aufgelöst. Die Reflexdistanz innerhalb der Gruppen $\{hkl\}$ ⁴ spiegelt eine große Periode, die Überperiode $A = 43,3 \text{ \AA} \sim 8,5 a$ -Perioden wieder. Beim Chrysotil gibt es wegen sogenannter Stufenversetzungen der einzelnen Ringe im Röllchen keine Reflexe $\{hkl\}$, sondern nur $\{h0l\}$ und $\{hk0\}$. Da sich der Antigorit aus denselben (basiszentrierten) Grundzellen mit den Gitterkonstanten a, b, c — es sind die von Abb. 1 in K I — aufbaut wie der Chrysotil, gilt für beide Minerale die Auslöschungsregel

$$\{hkl\} \text{ nur für } h + k = 2n. \quad (1)$$

Wir werden erst weiter unten einen Verstoß des Antigorits gegen diese Regel kennen lernen. Als äußeres Merkmal von Abb. 1 erkennt man zwischen den $\{h0l\}$ und $\{hk0\}$ des Chrysotils im Interferenzbild des Antigorits die Anwesenheit der übrigen $\{hkl\}$ — ein Hinweis auf das Vorliegen einer Überstruktur, die wir in K I nur für die $\{h00\}$ bewiesen hatten.

Die Schwenkaufnahmen des Antigorits von Abb. 2 mit B als Schwenkachse und das Faserdiagramm eines antigoritischen Kluftserpentins von Abb. 3 sind eng miteinander verwandt. Das letztere

⁴ Zur Definition des Symbols $\{hkl\}$: Das MILLERSche Symbol (hkl) ist einer kristallinen Anordnung von Elementarzellen ($a : b : c$) zugeordnet. Zum Unterschied hiervon ordnen wir einer nicht kristallinen, aber gesetzmäßigen Anordnung dieser Zellen das Symbol $\{hkl\}$ zu. Die Zellen können dabei gesetzmäßig deformiert sein. Im Zylinderfall des Chrysotils ist die Deformation aller Zellen eines Ringes gleich, beim Antigorit gibt es ein Deformationsintervall der Zellen (ebenso für die Deformationsenergie). Ist die nicht kristalline Anordnung der Grundzellen ($a : b : c$) periodisch, entsteht also eine Überstruktur, so ordnen wir dieser kristallinen Anordnung der Überzellen ($A : B : C$) das Symbol (HKL) zu; letzteres benötigen wir beim Antigorit.

ist zur Strukturanalyse weniger geeignet, da wegen der großen Überperiode A zu viele Reflexe (HKL) innerhalb einiger Gruppen $\{hkl\}$ zusammenfallen, eine Zuordnung daher nicht überall eindeutig möglich ist und gerade charakteristische Merkmale der einzelnen Gruppen dadurch verloren gehen. Hinzu kommt, daß sich viele Gruppen gegenseitig durchdringen und dabei durch Reflexanhäufungen Unschärfe- und Verwaschungseffekte vorgetäuscht werden. Für die Röntgenanalyse kamen aus diesen Gründen nur WEISSENBERG-Aufnahmen

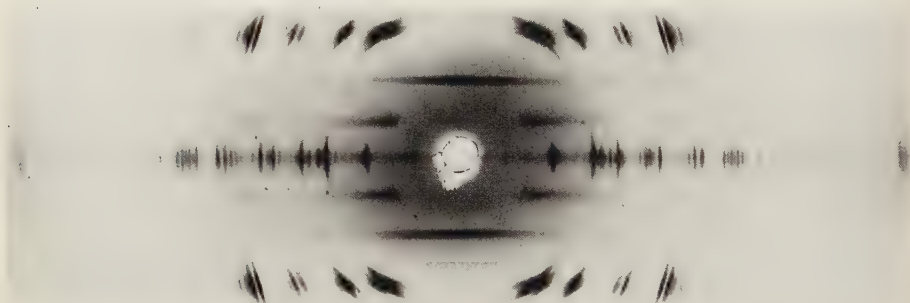


Abb. 3. Faserdiagramm eines antigoritischen Kluftserpentins aus dem Harz⁵ (Faserachse B). Abgesehen von ausgeprägten Fasertextureffekten zeichnet sich der Charakter der Interferenzbilder von Abb. 2 deutlich ab, die Reflexlagen und damit auch die Gitterperioden sind in beiden Vorkommen dieselben.

in Frage, wie sie von den Abb. 4 bzw. 5 für den Äquator mit den $\{h0l\}$ bzw. für die dritte Schicht mit den $\{h3l\}$ wiedergegeben werden. In einigen Gruppen tritt plötzlich zwischen starken Reflexen ein sehr schwacher auf, oder er fehlt ganz. Diese Lücken — wie noch gezeigt wird — sind ganz charakteristisch für Doppel-Halbwellen-Strukturen, zu denen der Antigorit gehört. Besonders augenfällig ist der schwache Reflex (002) zwischen seinen beiden starken Nachbarn. Gerade dieser Reflex zusammen mit dem starken Reflex (001) gestattete uns, die einseitig gerichtete Wellenstruktur von Abb. 3 in KI auszu-schließen.

Einige Gruppen der WEISSENBERG-Aufnahmen klingen nicht nach beiden Seiten hin nach Art einer Schwebung aus, sondern die Intensitäten ihrer Reflexe steigen sägezahnähnlich an, um dann plötzlich bis zum Untergrund abzusinken. In diesen verschiedenartigen Effekten äußern sich die FOURIER-Transformierten der Faltungsquadrate von

⁵ Die Probe überließ mir Herr Prof. Dr. EIGENFELD, Würzburg; ihm sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gestaltfunktionen in gekrümmten Räumen: $|G|^2 = \mathfrak{F}(\frac{2}{g})$, es sind wesentliche Ausdrucksformen der Interferenzbilder von gewellten Strukturen. Bei sphärisch oder sphäroidisch gekrümmten Individuen, die sich nach zwei Richtungen überperiodisch zusammensetzen, müßte auch für die zweite Richtung eine gruppenhafte Reflexanordnung



Abb. 4. WEISSENBERG-Aufnahme von Antigorit, Mikonui⁶, Drehachse B , Äquator mit den Reflexen $(H0L)$ bzw. Reflexgruppen $\{h0l\}$.

⁶ Die Probe überließ mir Herr Prof. Dr. AGRELL, University of Cambridge; ihm sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

auftreten. Dies wurde jedoch, wie aus allen Abbildungen hervorgeht, nicht beobachtet, so daß wir von diesen zweifachen Krümmungserscheinungen absehen können.



Abb. 5. WEISSENBERG-Aufnahme von Antigorit, Mikonui. Drehachse B , dritte Schicht mit den Reflexen ($H3L$) bzw. den Reflexgruppen $\{h3l\}$.

Abschließend sei auf ein Phänomen von möglichen Täuschungen, denen man bei Schwenk- und Drehaufnahmen ausgeliefert ist, hingewiesen: Das Interferenzbild einiger Kriställchen, die symmetrisch zur A - oder C -Achse um die B -Achse geschwenkt wurden, wies nämlich eine höhere Symmetrie auf als sonst. Abb. 6 zeigt einen solchen

Fall. Es stellte sich dabei die Frage, ob hier vielleicht eine andere Art von Serpentin, etwa „ein“ Orthoantigorit, vorliegt. Die WEISSENBERG-Aufnahme von Abb. 7 brachte das Zeugnis, daß es sich hierbei (neben einigen Kleinstfragmenten) um zwei etwa gleich große Kriställchen handelte, die 180° um C oder A gedreht aufeinander lagen. Im Vergleich mit der WEISSENBERG-Aufnahme von Abb. 4 erkennt man, daß sich die Antigorite von Mikonui und der Burgumer Alpe röntgenographisch gleich verhalten.

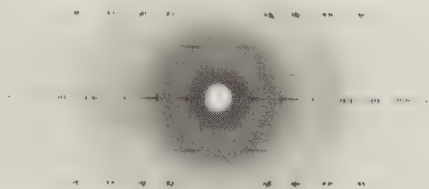


Abb. 6a

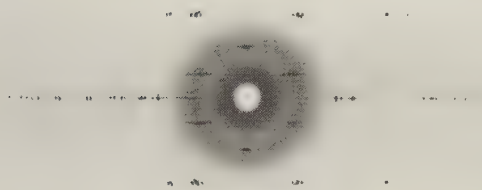


Abb. 6b

Abb. 6. Schwenkaufnahmen (Schwenkachse B) von Antigorit, Burgumer Alpe: a) Schwenkbereich 40° symmetrisch zur A -Achse; die Aufnahme weist außer der Symmetrieebene $\perp B$ (wie in Abb. 2) wegen der Seitengleichheit der Reflexfolgen (incl. der Intensitäten) eine zusätzliche, in AB gelegene Symmetrieebene auf, so daß insgesamt zwei Symmetrieebenen, (010) und (001) , vorzuliegen scheinen. Man erkennt die Seitengleichheit am deutlichsten an den Reflexgruppen der dritten Schicht, die nach Abb. 5 intensitätsungleich ausfallen müßten. Die Aufnahme weist daher auf eine Kristallklasse im rhombischen System: $C_{2v} - 2mm$, so daß man einen orthogonalen Antigorit vermuten könnte; b) Schwenkbereich 50° , Schwenkmittle bei $\varphi^* \sim +5^\circ$. Auch hier sind die Gruppen $\{13\bar{1}\}$ und $\{131\}$ (vgl. Abb. 2d) intensitätsgleich und deuten auf die zusätzliche Symmetrieebene (001) hin (der Schwenkbereich erfaßt nur noch die Gruppe $\{13\bar{2}\}$, nicht aber $\{132\}$, so daß diese Aufnahme keine Aussage über eine eventuell vorhandene dritte Symmetrieebene gestattet).

2. Antigorit, beugungstheoretisch

Die Analyse der in den Abb. 4 und 5 gezeigten WEISSENBERG-Diagramme ergab, daß sich die in Form von Gruppen auftretenden Reflexe beider Antigorite ihrer Lage und Intensität nach nicht durch die Haupt- und Nebenmaxima einfacher Interferenzfunktionen $\sin N\pi X^*/\sin \pi X^*$ (Gestaltamplituden) beschreiben lassen, sondern daß durch die Reflexe ein reziprokes Übergitter repräsentiert wird.



Abb. 7. WEISSENBERG-Aufnahme des Kristalles von Abb. 6. Äquator mit $\{h0l\}$. Die vorgetäuschte Symmetrieebene (001) wird durch zwei Fragmente erzeugt, die 180° um A oder C gedreht mit nahezu parallelen (001)-Plättchen aufeinander lagen (vgl. hierzu Abb. 4).

Zur Berechnung der Strukturamplituden $A(\mathfrak{H}^*)$ gehen wir von Abb. 8 aus, in der wir das fest mit dem Übergitter $(\mathfrak{H}, \mathfrak{C})$ gekoppelte O_2OH -Netz von Abb. 11 in K I eingetragen haben. Bezüglich der X - und Z -Koordinaten geht die rechte (negative) Halbwelle \sim aus der linken (positiven) \frown durch zweizählige Drehung um (oder Inversion an) \square und anschließende Translation um \mathfrak{C} hervor. Das dabei fast auf der Linie QQ' gelegene zurückbleibende Atom unterliegt dieser Deckoperation nicht, es muß gesondert erfaßt werden. Den beiden Halbwellen entsprechend stellen wir die Strukturamplitude auf folgende Weise dar:

$$A_{HKL} = \widehat{A}_{HKL} + \widetilde{A}_{HKL} + \Delta_{HKL} \quad (3)$$

(in A stecken die nicht zweizählig erfaßbaren Atome). Bei Beschränkung auf die $(H0L)$ gilt nach Abb. 8

$$\widetilde{A}_{H0L} = \widehat{A}_{H0L}^* \quad (4)$$

Demzufolge wird der imaginäre Anteil in A_{H0L} allein von Δ_{H0L} getragen. Für die gesamte Streuamplitude aller $\nu = 1, 2, \dots, 5$ Atomnetze erhalten wir schließlich

$$A_{H0L} = \sum_{\nu} A_{H0L}^{\nu} + \Delta_{H0L}^{\nu} \quad (5a)$$

mit

$$A_{H0L}^{\nu} = \widehat{A}_{H0L}^{\nu} + \widehat{A}_{H0L}^{\nu,*} \quad (5b)$$

und

$$\Delta_{H0L}^{\nu} = \Delta_{H0L}^{\prime\nu} + i \cdot \Delta_{H0L}^{\prime\prime\nu} \quad (5c)$$

Von hier aus ließen sich zur Berechnung der Strukturamplituden zwei Wege beschreiten, entweder der übliche mit trigonometrischen Funktionen oder wegen der zylindersymmetrischen Atomanordnung der über Zylinderfunktionen. Der letztere birgt anderweitiges Interesse und führte aus dem Rahmen dieser Arbeit hinaus. Wir beschreiten daher den ersteren.

Um eine Vorstellung über die Art der Krümmung der beiden Antigorit-Halbwellen zu bekommen, berechnen wir zunächst die Atomkoordinaten für den Fall ideal kreiszylindrischer Krümmung wie in Abb. 8. Der dort gestrichelt eingetragenen Überzelle ist das von Abb. 9 wiedergegebene reziproke Übergitter zugeordnet; φ^* ist darin der schon früher genannte Schwenkwinkel. In Abb. 10 gebe (ξ, ζ) die Lage im Zylinderraum an. Die Transformation auf das

monokline Koordinatensystem vollziehen wir über das orthogonale durch

$$\begin{Bmatrix} x' \\ z' \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon & \sin \varepsilon \\ -\sin \varepsilon & \cos \varepsilon \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \xi \\ \zeta \end{Bmatrix}. \quad (6a)$$

Bei Aufnahme des monoklinen Winkels β folgt dann wegen

$$x = x' + \Delta x_\beta = x' + z' \operatorname{tg} \beta' \quad \text{und} \quad z = z' \cos^{-1} \beta'$$

$$\begin{Bmatrix} x \\ z \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \operatorname{tg} \beta' \\ 0 & \cos^{-1} \beta' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} x' \\ z' \end{Bmatrix} \quad (6b)$$

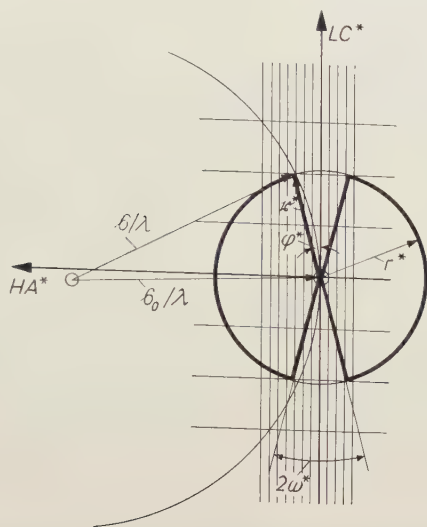


Abb. 9. EWALDSche Ausbreitungskugel, reziprokes (Über-)Gitter und zylindrischer FOURIER-Raum, $\varphi^* =$ Winkel zwischen C^* und reziprokem Gitterpunkt ($H0L$). Die stark umrandeten Bisektoren entsprechen den Zonen „zylindrischer Gestaltauslöschung“, ihr Öffnungswinkel ist $\omega^* = \omega$, wobei ω in etwa demselben Winkel in Abb. 9 entspricht. Beim Antigorit ist $\omega^* \lesssim 14^\circ$, so daß der kleinste auftretende Krümmungsradius größer als 45 \AA sein muß.

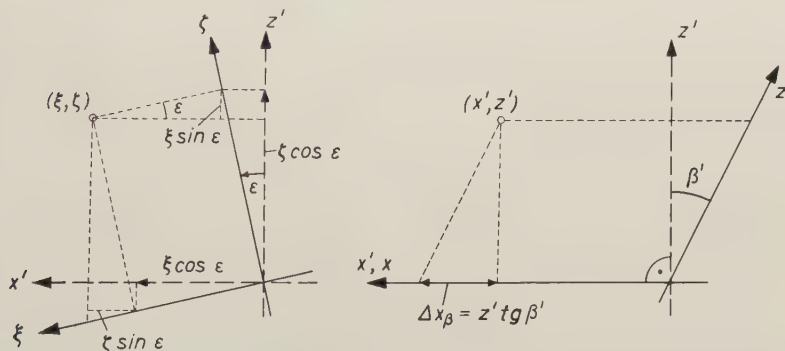


Abb. 10. Zur Berechnung der Atomkoordinaten in der Überzelle.

und bei Einsetzen in Gl. (6a) nach Matrixmultiplikation

$$\begin{Bmatrix} x \\ z \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon - \operatorname{tg} \beta' \sin \varepsilon & \sin \varepsilon + \operatorname{tg} \beta' \cos \varepsilon \\ -\cos^{-1} \beta' \sin \varepsilon & \cos^{-1} \beta' \cos \varepsilon \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \xi \\ \zeta \end{Bmatrix}. \quad (7a)$$

Da $\beta', \varepsilon \ll 1$, ergibt sich daraus

$$\begin{Bmatrix} x \\ z \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \beta' \varepsilon & \varepsilon + \beta' \\ -\varepsilon & 1 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \xi \\ \zeta \end{Bmatrix}. \quad (7b)$$

Als festes Bezugsnormal des v . Atomnetzes verwenden wir den Schnittpunkt S_v der Scheitelgeraden s (Abb. 8) mit dem Kreisbogenstück (Radius r_v): $S_v = (\xi_s^v, \zeta_s^v)$. Dieser Punkt hat den größten Abstand von den Koinzidenzstörungszonen bei P und Q und wird daher von der Störung am wenigsten beeinflusst. Mit Gl. (7b) ergibt sich

$$\begin{Bmatrix} x_s^v \\ z_s^v \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \beta' \varepsilon_v & \varepsilon_v + \beta' \\ -\varepsilon_v & 1 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \xi_s^v \\ \zeta_s^v \end{Bmatrix}. \quad (8)$$

Für die Koordinaten (ξ_v, ζ_v) des j -ten Atoms folgt aus Abb. 8

$$\xi_v^j = \xi_s^v + r_v \sin \varphi_v^j \quad \text{und} \quad \zeta_v^j = \zeta_s^v - r_v (1 - \cos \varphi_v^j)$$

mit

$$\varphi_v^{+j} = \varphi_v^0 + j\Delta\varphi \quad \text{und} \quad \varphi_v^{-j} = -\varphi_v^0 - j\Delta\varphi \quad (9)$$

($+j$ bzw. $-j$ Atomindex links bzw. rechts von der Scheitelgeraden s). Darin ist $\Delta\varphi_v = a_v/2r_v = \Delta\varphi$ die Winkelperiode auf dem Kreis r_v (wegen $a_v \sim r_v$ als Folge der reinen Biegekrümmung ist a_v/r_v und damit auch $\Delta\varphi_v = \Delta\varphi = \text{const}$). Ferner entnimmt man der Abbildung $\varphi_v^0 = \frac{1}{2} \Delta\varphi$. Mit diesen Bezeichnungen erhält man schließlich bei Normierung von x und z auf die Gitterperioden A und C durch $x/A = X$ und $z/C = Z$ nach Gl. (7b), (8) und (9)

$$\begin{aligned} X_v^{\pm j} &= X_s^v + \frac{r_v}{A} \{ \pm \sin(\varphi_v^0 + j\Delta\varphi) - (\varepsilon_v + \beta') [1 - \cos(\varphi_v^0 + j\Delta\varphi)] \}, \\ Z_v^{\pm j} &= Z_s^v + \frac{r_v}{C} \{ \mp \varepsilon_v \sin(\varphi_v^0 + j\Delta\varphi) - [1 - \cos(\varphi_v^0 + j\Delta\varphi)] \}. \end{aligned} \quad (10)$$

In Tab. 1 sind die Grundgrößen zur Berechnung der $X^{\pm j}$, $Z^{\pm j}$ und in Tab. 2 (Spalte a) diese selbst zusammengestellt. Dabei sind die

Scheitelwerte X_v^j , Z_v^j aus der später zu erörternden zweidimensionalen FOURIER-Synthese zugrundegelegt (Spalte b).

Tabelle 1. Zylindrische Grundgrößen zur Berechnung der Parameter X_v^j , Z_v^j gemäß Gl. (10) und experimentelle (geometrische) Daten. $r_v = r_1 + \Delta\zeta_v$

v	Netzfolge	r_v^*	$\Delta\zeta_v^*$	ε_v/ω	a_v^*
1	O ₁	70,00	0	+ 1/17	5,12
	O ₂			— 1/17	
2	Si ₂	70,59	0,59	+ 1/17	5,17
3	O ₂ OH	72,22	2,22	+ 1/17	5,29
4	Mg ₃	73,45	3,45	— 1/51	5,38
5	(OH) ₃	74,66	4,66	— 5/51	5,47

$$A = 43,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$$

$$B = 9,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$C = 7,27 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91,6 \pm 0,1^\circ$$

$$\beta' = \beta - 90^\circ$$

$$\omega = 8,9^\circ$$

* in ÅE

Tabelle 2. Parameter X_v^j , Z_v^j (Schichtfolge BBB... vgl. K I)*. Spalte a: Berechnet mit den Grundgrößen von Tabelle 1 gemäß Gl. (10); Spalte b: Gemäß zweidimensionaler FOURIER-Synthese (Abb. 11)

v	Netzfolge	j	a		b	
			X_v^j	Z_v^j	X_v^j	Z_v^j
1	O ₁	- 4	0	0	0	0
		- 3	0587	0481	0581	0483
		- 2	1176	0834	1174	0775
		- 1	1767	1059	1775	0958
		- 0	2358	1156	2377	1042
		+ 0	2949	1124	2974	1039
		+ 1	3538	1026	3503	1032
		+ 2	4125	0674	4142	0762
		+ 3	4711	0256	4715	0352
1	O ₂	- 3	0295	0256	0287	0304
		- 2	0863	0674	0875	0638
		- 1	1476	1026	1474	0896
		- 0	2063	1124	2076	1004
		+ 0	2654	1156	2677	1071
		+ 1	3244	1059	3271	1068
		+ 2	3832	0834	3854	0911
		+ 3	4418	0481	4430	0547
		+ 4	5000	0	5000	0
2	Si ₂	- 4	-0018	0800	-0013	0892
		- 3	0574	1286	0573	1392
		- 2	1169	1641	1167	1642
		- 1	1765	1869	1771	1803
		- 0	2361	1967	2372	1871
		+ 0	2956	1934	2988	1892
		+ 1	3551	1771	3583	1850
		+ 2	4143	1480	4178	1642
		+ 3	4733	1059	4773	1225
3	O ₂ OH	- 4	-0066	3016	-0052	3283
		- 3	0540	3512	0560	3700
		- 2	1148	3876	1172	3908
		- 1	1758	4108	1786	4075
		- 0	2368	4209	2401	4138
		+ 0	2977	4175	3008	4100
		+ 1	3585	4009	3615	3992
		+ 2	4191	3711	4219	3846
		+ 3	4795	3280	4818	3483
4	Mg ₃	- 3	0311	5040	0313	5188
		- 2	0929	5455	0938	5479
		- 1	1548	5736	1563	5708
		- 0	2168	5883	2190	5833
		+ 0	2788	5895	2818	5833
		+ 1	3407	5771	3443	5750
		+ 2	4024	5512	4065	5625
		+ 3	4638	5119	4682	5333
5	(OH) ₃	- 3	0073	6519	0068	6667
		- 2	0700	6986	0698	7143
		- 1	1328	7317	1328	7330
		- 0	1958	7516	1961	7497
		+ 0	2588	7573	2596	7497
		+ 1	3218	7492	3240	7413
		+ 2	3845	7284	3975	7288
		+ 3	4471	6920	4508	6934

* Die Angabe der 4. Dezimale bei den Parametern ist an sich im Verhältnis zu den im Text angegebenen Genauigkeitsgrenzen übertrieben. Bei der Intensitätsrechnung spielt sie jedoch, da H bis 50 steigt, schon eine Rolle.

3. Die Strukturamplituden A_{H0L}

a) Zur Berechnung der A_{H0L} .

Als Basis für die Berechnung der A_{H0L} nach Gl. (5) diene ein Modell mit symmetrisch (d. h. hier mit ideal kreiszylindrisch) gekrümmten Halbwellen, deren Atomkoordinaten nach Gl. (10) berechnet wurden (Tab. 2). Schon für die A_{H00} (vgl. K I) und die A_{00L} differierten Rechnung und Experiment zum Teil wesentlich, auch bei separater oder gekoppelter Variation der Krümmungsradien r_v und Netzabstände $\Delta\zeta_v$ (Tab. 1). Speziell bei den $(00L)$ konnten mit diesen Variationen lediglich die ersten vier ($L \leq 4$) oder die äußeren ($L > 4$) für sich mit dem Experiment zur Deckung gebracht werden, nicht aber alle $(00L)$ gleichzeitig. Erst durch die in K I bezüglich Koinzidenzstörung, Krümmungsexzeß usw. beschriebenen strukturellen Überlegungen und die darauf aufbauende Variationsrechnung minderten sich diese Diskrepanzen, ohne jedoch ganz aufgehoben werden zu können. Für das letztere lassen sich einige plausible Gründe angeben: Der A_{H0L} -Berechnung lag Gl. (5a) mit der Bedingungsgleichung (5b) zugrunde, bei der vorausgesetzt war, daß beide Halbwellen $-$ und $-$ durch zweizählige Drehung auseinander hervorgehen. Die recht mühsame Variationsrechnung erstreckte sich dabei auf 100 X - und Z -Parameter. Soweit man hier überhaupt noch von einer Übersicht der Variationen sprechen kann, ließ sich aus dem numerischen Material doch erkennen, daß Gl. (5) nicht zu einer vollständigen Deckung von Experiment und Rechnung führen kann (es genügte dazu allein schon das Zahlenmaterial der $(00L)$). Es besteht nämlich in Anbetracht dessen, daß auf der einen Halbwelle 9, auf der anderen nur 8 Tetraeder liegen (Abb. 8 oder in K I Abb. 11) — dies bedeutet eine unterschiedliche Rektifizierbarkeit beider Halbwellen — und daß sich daher die Koinzidenzstörung vom mittleren Wendepunkt Q aus nicht zweizählig in beide Halbwellen fortsetzt, gar kein Grund, daß z. B. für das O_1O_2 -Netz der mittlere Wendepunkt auf der Verbindungsgeraden der äußeren Wendepunkte bei P und R , d. h. bei $Z = 0$ liegt (ebenfalls braucht für ihn nicht $X = 0$ zu sein). Diese Störung würde den Verzicht auf Bedingungsgleichung (5b) und das Anwachsen der unbekannten Parameter von 100 auf 194 bedeuten. Um die Rechnung dadurch nicht ins Uferlose abgleiten zu lassen, haben wir auf diese Feinheit verzichtet und Gl. (5b) beibehalten — auch schon deshalb, da diese Verfeinerung in Hinsicht auf die Bauprinzipien der Doppel-Halbwellen-Struktur des Antigorits nichts wesentlich neues gebracht hätte. Mit den Parametern der

„besten“ Variation wurden zur Durchführung einer zweidimensionalen FOURIER-Synthese sämtliche A_{H0L} (es sind etwa 270) berechnet.

b) FOURIER-Synthese.

Für die Flächendichte der Elektronenverteilung in der X , Z -Ebene gilt die Gleichung

$$\varrho(X, Z) = q_{13}^{-1} \sum_H \sum_L A_{H0L} e^{2\pi i (HX + LZ)} \quad (11a)$$

mit

$$A_{H0L} = A'_{H0L} + i A''_{H0L} = |A_{H0L}| \cdot e^{i\varphi_{H0L}} \text{ und } q_{13} = |\mathfrak{U}\mathfrak{C}|. \quad (11b)$$

Ferner ist

$$\varphi_{H0L} = \arctg \frac{A''_{H0L}}{A'_{H0L}}. \quad (11c)$$

Analog zu Gl. (7) setzt sich φ_{H0L} folgendermaßen zusammen:

$$\varphi_{H0L} = \widehat{\varphi}_{H0L} + \widetilde{\varphi}_{H0L} + \Delta\varphi_{H0L}. \quad (12)$$

Da wir nach den Ausführungen unter a) Gl. (5b) beibehalten, so ist

$$\widetilde{\varphi}_{H0L} + \widetilde{\varphi}_{H0L} = 0 \quad (13)$$

und infolgedessen

$$\varphi_{H0L} = \Delta\varphi_{H0L} = \arctg \frac{A''_{H0L}}{A'_{H0L}}. \quad (14)$$

Bei der Berechnung der A_{H0L} zeigte sich nun, daß $\Delta\varphi_{H0L}$ sehr klein, stets aber $|\Delta\varphi_{H0L}| \leq 10$ ist (vgl. Tab. 3), so daß nur die schwachen Reflexe mit wesentlichen Phasen behaftet sind. In erster Näherung durften wir daher $e^{i\varphi_{H0L}} = \pm 1$ setzen. Der begangene Fehler wird in Anbetracht dessen, daß wegen der nicht strengen Gültigkeit von Gl. (13) eine genaue Phasenbestimmung nicht ohne weiteres möglich ist, dadurch gemindert, daß wir einen Dämpfungsfaktor, $f(\theta) = e^{-(B \cdot 2 \sin \theta/\lambda)^2}$ mit $B = 1 \text{ \AA}^{-1}$, eingeführt haben. Durch diesen werden die für größere θ dichter als für kleine θ gesäten schwachen Reflexe am meisten betroffen und der Einfluß ihrer unbekannten Phasen dabei weitgehend herabgedrückt. Mit diesen Einführungen lautet nunmehr Gl. (11a), da ϱ reell ist,

$$\varrho(X, Z) = q_{13}^{-1} \sum_H \sum_L \pm |A_{H0L}| f(\theta) \cos 2\pi (HX + LZ). \quad (15)$$

Tabelle 3. A_{HOL} -Werte, experimentell und berechnet mit Parametern von Tabelle 2, Spalte b*.

$$A_{HOL} = A'_{HOL} + i \cdot A''_{HOL}$$

{HOL}	HOL	$\sin^2 \theta$ ber.	$\sin^2 \theta$ exp.	$\Delta \sin^2 \theta$	$ A'_{HOL} $ exp.	$ A'_{HOL} $ ber.	A''_{HOL} ber.	{HOL}	HOL	$\sin^2 \theta$ ber.	$\sin^2 \theta$ exp.	$\Delta \sin^2 \theta$	$ A'_{HOL} $ exp.	$ A'_{HOL} $ ber.	A''_{HOL} ber.
201	501	-	-	-	-	-1	-	402	300.2	-	-	-	-	14	-
	401	-	-	-	-	-1	-		300.2	-	-	-	-	26	-
	301	01442	01517	< 00013	25	-10	+		300.2	41868	41955	-	25	-25	-
	201	01272	01342	-	15	-10	-		300.2	-	-	-	-	20	-
	101	01168	01193	-	8	-10	-		300.2	37668	37667	-	130	155	+ 5
	001	01125	01153	< 00003	100	-100	+ 1		300.2	35948	35948	-	25	33	-
	101	01146	01141	-	6	-10	-		300.2	-	-	-	-	0	-
	201	01230	01239	-	15	-10	-		300.2	32417	32313	< 00460	20	20	-
	301	01578	01408	< 00013	10	-10	- 5		300.2	34350	34218	-	160	-135	-
	401	-	-	-	-	-10	-		300.2	36509	36258	-	250	190	-
201	501	-	-	-	-	-10	-	402	300.2	-	-	-	-	3	- 6
	401	-	-	-	-	-10	-		300.2	40454	40749	-	65	65	-
	301	-	-	-	-	-10	-		300.2	42621	42598	-	50	60	-
	201	-	-	-	-	-10	-		300.2	-	-	-	< 10	1	-
	101	11000	11000	-	100	-100	-	003	503	11078	11286	-	10	-13	-
	001	10000	10000	-	100	-100	- 4		403	10761	-	< 10	35	-	-
	101	00601	00448	-	240	400	-		303	10707	10594	-	45	-45	+ 10
	201	00420	00431	-	15	15	-		203	10316	10293	-	50	55	-
	301	00790	00790	-	100	100	-		103	10131	10200	-	50	-85	-
	401	-	-	-	-	-10	-		003	10107	10166	< 00040	130	-100	+ 10
	501	-	-	-	-	-10	- 7		103	10117	10166	-	65	85	-
	601	-	-	-	-	-10	-		203	10180	10242	-	60	85	-
	701	-	-	-	-	-10	-		303	10317	10370	-	50	60	- 9
	801	-	-	-	-	-10	-		403	10507	-	< 10	35	-	-
401	501	40353	-	-	10	-10	-	203	19.0.3	22179	22403	-	60	-60	-
	401	-	-	-	-	-10	-		18.0.3	20974	21142	-	120	100	-
	301	40018	40018	-	-	-10	- 3		17.0.3	19832	19937	-	270	-235	+ 9
	201	-	-	-	-	-10	-		16.0.3	18755	18817	-	40	45	-
	101	-	-	-	-	-10	-		15.0.3	17739	17771	-	220	215	-
	501	13283	13250	-	31	31	- 7		14.0.3	16787	16778	-	115	115	-
	401	13302	13302	-	100	-100	-		203	14.0.3	-	< 00160	-	9	-
	301	13462	13431	-	100	-100	-		15.0.3	16789	16844	-	125	-105	-
	201	13556	13556	-	170	145	-		16.0.3	17741	17866	-	150	110	- 8
	101	13656	13656	-	10	10	- 2		17.0.3	18756	18780	-	65	75	-
	501	13685	-	-	10	-10	-		18.0.3	19834	19895	-	25	40	-
601	501	84172	-	-	15	-10	-	403	35.0.3	50094	50078	-	10	35	-
	401	80358	80211	-	45	75	-		34.0.3	47873	47938	-	135	-135	-
	301	77806	77091	-	10	-20	- 2		33.0.3	45716	45607	-	65	100	-
	201	74736	74044	-	150	100	-		32.0.3	43603	43430	-	15	-18	+ 7
	101	71805	71131	-	40	75	-		31.0.3	41593	41524	-	15	-45	-
	501	-	-	-	-	-1	-		30.0.3	-	-	< 00460	60	-55	-
	401	-	-	-	-	-15	-		31.0.3	37726	37664	-	105	95	-
	301	70703	70332	-	15	-75	- 3		32.0.3	39641	39543	-	-	-17	- 6
	201	71706	71540	-	130	115	-		35.0.3	43620	43692	-	260	-190	-
	101	73402	-	-	10	-55	-		34.0.3	45721	46025	-	150	-50	-
002	501	05102	05102	-	10	40	- 9	004	404	-	-	-	-	-12	-
	402	05092	05041	-	10	40	-		304	18416	18500	-	15	-31	+ 7
	302	04820	04641	< 00025	65	-10	-		204	18214	-	-	15	25	-
	202	04609	04740	-	85	80	-		104	18078	18042	-	60	-30	-
	102	04554	04561	-	210	-150	+ 5		004	18004	18002	< 00050	150	-100	+ 7
	002	04501	04470	< 00015	15	65	-		104	17994	18002	-	60	35	-
	102	04492	04488	-	210	200	-		204	-	-	-	-	35	- 7
	202	04585	04635	-	65	65	- 9		304	18162	18256	-	15	35	-
	302	04723	04793	< 00025	65	40	-		404	18342	-	< 10	7	-	-
	402	04924	05012	-	< 10	1	-	204	18.0.4	-	-	-	-	35	-
	502	05108	05102	-	15	20	-		17.0.4	27888	28018	-	90	-40	-
202	18.0.2	15158	15346	-	25	-15	-		16.0.4	26794	26874	-	90	-100	-
	17.0.2	14307	14294	-	75	85	-		15.0.4	24774	25821	< 00150	160	-120	+ 6
	16.0.2	13983	13614	-	250	-140	+ 7		14.0.4	24412	24832	-	75	-45	-
	15.0.2	11955	11931	-	170	170	-		13.0.4	24914	-	-	25	-25	-
	14.0.2	-	-	-	-	-8	-		12.0.4	-	-	-	-	3	-
	202	14.0.2	10403	10455	-	15	- 7	204	18.0.4	-	-	-	-	-	-
	15.0.2	11521	11518	-	10	-7	-		17.0.4	-	-	-	-	-	-
	16.0.2	13083	13088	-	100	-100	- 8		16.0.4	-	-	-	-	-	-
	17.0.2	13103	13103	-	150	-150	-		15.0.4	-	-	-	-	-	-
	18.0.2	-	-	-	-	-10	-		14.0.4	-	-	-	-	-	-
	202	-	-	-	-	-10	-		13.0.4	-	-	-	-	-	-
	18.0.2	-	-	-	-	-10	-		12.0.4	-	-	-	-	-	-
	202	-	-	-	-	-10	-		11.0.4	-	-	-	-	-	-
	18.0.2	-	-	-	-	-10	-		10.0.4	-	-	-	-	-	-
	202	-	-	-	-	-10	-		9.0.4	-	-	-	-	-	-
	18.0.2	-	-	-	-	-10	-		8.0.4	-	-	-	-	-	-

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$\{h0l\}$	HOL	$\sin^2\theta$ ber.	$\sin^2\theta$ exp.	$\Delta \sin^2\theta$	$ A_{HOL} $ exp.	A_{HOL}^1 ber.	A_{HOL}^2 ber.	$\{h0l\}$	HOL	$\sin^2\theta$ ber.	$\sin^2\theta$ exp.	$\Delta \sin^2\theta$	$ A_{HOL} $ exp.	A_{HOL}^1 ber.	A_{HOL}^2 ber.
204	12.0.4	22056	22098		20	-30		405	33.0.5	64418	64284		20	20	
	13.0.4	22816	22798		35	60			32.0.5	-	-		-	10	
	14.0.4	23630	23645		130	-115			31.0.5	60252	60225		105	-105	+ 3
	15.0.4	24508	24563		130	150			30.0.5	58264	57994	< 00450	50	-75	
	16.0.4	25449	25547	< 00150	90	75	- 6	405	30.0.5	-	-		-	2	
	17.0.4	26454	26626		260	-270			31.0.5	-	-		-	4	0
	18.0.4	27521	27765		190	-165			32.0.5	-	-		-	15	
	19.0.4	28653	28950		95	-100			33.0.5	60936	61123		20	25	
	20.0.4	29849	30280		15	-15									
404	34.0.4	56109	56184		45	45		006	406	41270	41215		15	35	
	35.0.4	53942	53775		180	-180			306	40985	40872		30	-80	- 2
	32.0.4	-	-		-	15			206	40763	40660		100	100	
	31.0.4	49797	49535		120	160	+ 5		106	40605	40562		30	-65	
	30.0.4	47819	47604		75	100			006	40510	40523	< 00120	80	-80	- 2
	29.0.4	-	-		-	40			106	40479	40523		60	90	
	28.0.4	-	-		-	20			206	40509	40625		100	100	+ 2
405	28.0.4	41691	-	< 00450	15	35			306	40605	40673		30	70	
	29.0.4	43458	43169		45	-60			406	-	-		-	35	
	30.0.4	45287	45121		95	95		007	407	-	-		-	3	
	31.0.4	47181	47184		100	-95	- 5		307	55646	55573		25	40	- 3
	32.0.4	-	-		-	60			207	55413	-		15	-25	
	33.0.4	51156	51256		100	40			107	55245	-	< 00160	5	-15	
	34.0.4	-	-		-	70			007	55139	55105		85	85	- 4
005	405	28850	28874		10	-30			107	-	-		-	10	
	-	28575	28539		55	55			207	55117	-		25	-30	
	-	28364	28285		110	-105	+ 3		307	55202	55172		30	-60	+ 3
	-	28218	28127		90	105			407	-	-		-	30	
	-	28132	28095	< 00085	85	70	+ 3	200	15.0.0	07137	-		20	20	
	-	28108	28127		85	-80			16.0.0	08120	08165	< 00110	70	-100	0
	-	28152	28192		110	-110	- 3		17.0.0	09167	09272		135	155	
	-	28259	28380		45	-55			18.0.0	10277	10432		35	-25	
	-	28428	-		10	-15									
205	18.0.5	33359	33200		10	5		400	31.0.0	30484	30201		45	55	
	17.0.5	38196	38054		80	90			32.0.0	-	-		-	30	
	16.0.5	37096	37051		100	-60			33.0.0	34545	34549	< 00430	150	120	- 1
	15.0.5	36060	35888		50	-60	+ 3		34.0.0	36670	36817		170	165	
	14.0.5	35088	34965		10	-20			35.0.0	-	-		-	25	
	13.0.5	-	-		-	7									
	12.0.5	-	-		-	5		600	47.0.0	-	-		-	13	
205	12.0.5	32067	31985	< 00200	35	50			48.0.0	73087	72638		150	-155	
	13.0.5	32807	32807		75	-85			49.0.0	76164	75946	< 00900	60	-45	- 2
	14.0.5	33610	33679		200	140			50.0.0	79304	79226		75	80	
	15.0.5	33478	34218		180	-140	- 1		51.0.0	-	-		-	14	
	16.0.5	35408	35518		15	15									
	17.0.5	36402	36563		240	140									
	18.0.5	37459	37681		130	10									

* Die Δ_{HOL} wurden aus der WEISSENBERG-Aufnahme von Abb. 11 durch Korrektur auf Polarisations- und LORENTZ-Faktor mit Hilfe eines Intensitäts-Stufenkeiles (Stufenhöhe 1,69) entnommen. Läßt man einen Vergleichsfehler von einer Stufenhöhe zu, so beträgt der prozentuale Fehler der experimentellen $|\Delta_{HOL}|$ 30%. Die $\Delta \sin^2\theta$ -Werte beziehen sich auf die Fehlergrenzen der Gitterperioden von Tab. 1. Die Gruppensymbole $\{h0l\}$ beziehen sich auf die Grundzellen $a:b:c$, die (HOL) auf die Überzelle $A:B:C$.

Die zu erwartende FOURIER-Projektion muß hiernach zentrosymmetrisch ausfallen⁷. Das Ergebnis zeigt Abb. 11. In ihr sind zwei Überzellen in C -Richtung für eine Schichtfolge $BBB \dots$ (wie in Abb. 1 und 11 von K I) eingetragen. Die Zentrosymmetrie äußert sich

⁷ Für die zweidimensionale FOURIER-Synthese, zu deren Durchführung die zweidimensionalen Reihen in eindimensionale Teilreihen aufgelöst wurden, kam wie in K I der Synthetisator (Modell B) nach W. HOPPE und K. PANNKE, Z. Kristallogr. 107 (1956) 451–463, zum Einsatz. Das Gerät bewährte sich wie in K I auch hier vortrefflich und gestattete, die sonst mühsame, viele Wochen lange Rechnung in ca. 20 Stunden abzuwickeln.

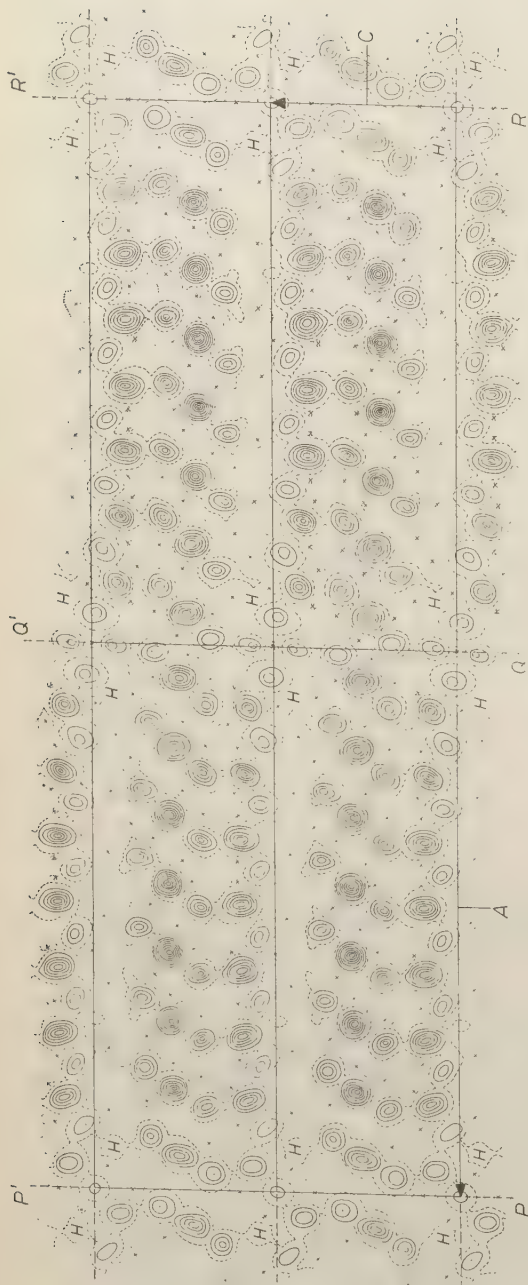


Abb. 11

Abb. 11

Elektronendichteprojektion nach zweidimensionaler FOURIER-Synthese mit den A_{HOL} , berechnet nach Gl. (15) für Schichtfolge BBB... Buchstabe H soll auf H-Brückenbindung hinweisen (vgl. hierzu aber die Kritik in Text). Rechts von der Linie QQ' erkennt man die Koinzidenzbrücke der Mg_3 -Gruppe als intensives Kopplungselement zwischen beiden Halbwellen. \times Talmulden.

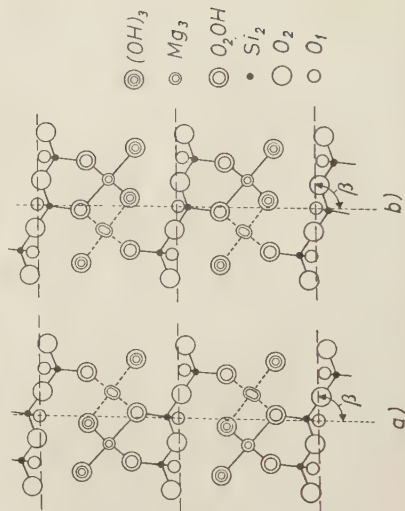


Abb. 12

Abb. 12

Zur Besetzungsmöglichkeit der in Abb. 11 auf der Linie QQ' zentrosymmetrisch besetzten Si_2 -Plätze:

a) B_o -Stellung der Tetraeder, b) B_{π} -Stellung der Tetraeder.

u. a. darin, daß am mittleren Wendepunkt Q der Halbwelle die Si-Punktlagen der Tetraeder doppelt besetzt sind. In Wirklichkeit gibt es nur eine Besetzungsmöglichkeit, entweder die von Abb. 12a: B_o -Stellung der Tetraeder — oder die von Abb. 12b: B_u -Stellung der Tetraeder (Buchstabe B wegen Schichtfolge $BBB \dots$, $o \triangleq$ oben, $u \triangleq$ unten). Ob eine „Resonanz“ zwischen beiden Stellungen möglich ist, muß dahingestellt bleiben. Denn es handelt sich hierbei — wie man der Projektion entnimmt — praktisch um nur zwei Si-Atome. In der Zelle liegen jedoch 291 Atome, so daß der Einfluß auf die Intensitäten durch die „resonierende“ Atomgruppe kleiner als die Meßunschärfe ist (vgl. Fußnote zu Tab. 3) — insofern schon, als zu der „Resonanzgruppe“ außer der genannten Si_2 -Gruppe noch je eine $(OH)_3$ -Gruppe ($\nu = 5$) und O_2OH -Gruppe ($\nu = 3$, Tetraederspitzen) gehören, die bei der B_o - und B_u -Stellung in ihren X - und Z -Koordinaten nahezu koinzidieren. Da es sich hierbei nur um eine Quasi-Koinzidenz handelt und die FOURIER-Synthese nur eine zentrosymmetrische Näherung darstellt, zerfließen die Atome in der Störungszone am mittleren und entsprechend auch am äußeren Wendepunkt. Man sieht in Abb. 11, daß die projizierten Atomvolumina in diesen Zonen größer sind als in Scheitelnähe der Halbwelle. Das Umgekehrte gilt für die Maxima der Projektion, wie man aus Tab. 4 entnimmt. Trotzdem sind die Unterschiede, vor allem der integralen Atomvolumina, geringer, als man es erwartet hätte — ein Zeichen dafür, daß die Störung der Zentrosymmetrie (wenn man von der nicht zentrosymmetrischen Si_2 -Gruppe absieht) nicht groß sein kann.

Mit den aus Abb. 11 entnommenen Atomkoordinaten $X_v^{\pm j}$, $Z_v^{\pm j}$ (Tab. 2, Spalte b) wurden die A_{HOL} nach Gl. (5) erneut berechnet.

Tabelle 4. Höhe der Maxima der zweidimensionalen FOURIER-Projektion von Abb. 11, berechnet mit Gl. (15)

j^*	O_2	Si_2	O_2OH	Mg_3	$(OH)_3$
— 4		550	580		
— 3	520	720	650	830	580
— 2	530	800	710	890	600
— 1	540	840	720	960	620
— 0	550	850	720	1020	640
+ 0	560	850	720	1020	640
+ 1	540	820	710	950	640
+ 2	530	750	700	900	640
+ 3	500	600	600	790	610

* j wie in Tabelle 2.

Tab. 3 vergleicht sie mit den experimentellen. Man entnimmt der Tabelle eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung für kleinere Reflexionswinkel θ . Erst bei größeren Streuwinkeln treten in einigen Gruppen $\{h0l\}$ größere Abweichungen ein. Die Gründe hierfür liegen außer den schon genannten, nämlich der nicht im strengen Sinne vorhandenen Zweizähligkeit der beiden Antigorithalbwellen, in Interpolationsfehlern bei der Bestimmung der Atomkoordinaten aus der FOURIER-Projektion. Mit einer Stützpunktdichte $96:24$ in X - bzw. Z -Richtung gestatteten die Interpolationskurven eine Fixierung der Atomzentren auf bestenfalls 10^{-3} Einheiten in X -Richtung (das sind $10^{-3} \cdot 43,3 = 0,04$ Å) und $6 \cdot 10^{-3}$ Einheiten in Z -Richtung (das sind $6 \cdot 10^{-3} \cdot 7,27 = 0,04$ Å). Es war bereits in K I am Beispiel der A_{H00} gezeigt, daß solche noch relativ kleine Ungenauigkeiten für die Intensitäten der einzelnen ($H0L$) gebietsweise große Folgen haben können und daß dabei außer Intensitätsumkehrungen innerhalb der Reflexgruppen $\{h0l\}$ einige im Interferenzbild sehr stark auftretende, aber sehr empfindliche Reflexe bis zum Untergrund absinken können. Die Abweichungen der nullpunktsfernen $\{h0l\}$ des FOURIER-Raumes finden hierin sicher zum großen Teil ihren Niederschlag. Andererseits zeigte es sich bei der Variationsrechnung vor der FOURIER-Synthese, daß einige Gruppen $\{h0l\}$ gegenüber nicht zu starken Parametervariationen sich wenig empfindlich verhielten — z. B. die Gruppe $\{404\}$ mit durchweg zufriedenstellender Übereinstimmung oder die Gruppe $\{40\bar{4}\}$, die durchweg unbefriedigend blieb. Fast invariant und durchweg viel zu schwach bleiben ebenfalls die Reflexe (34.0.3) und (18.0.5). Wie man aus Tab. 3 entnimmt, liegen diese beiden Reflexe jeweils am Rande ihrer Gruppen, d. h. an den äußersten Flanken der „Schwebungsbäuche“, die hier wahrscheinlich zu steil abfallen und die starke Dämpfung dieser Reflexe hervorrufen. Bei (18.0.5) fällt ferner auf, daß die Differenz zwischen experimentellem und berechnetem $\sin^2\theta$ -Wert größer als $\Delta \sin^2\theta$ ist und dieser Reflex daher nicht genau auf einem reziproken Gitterpunkt liegen kann⁸. Da die Strukturamplitude in der Umgebung dieses Punktes steil abfällt ($\text{grad } |A_{18.0.5}| \neq 0$), kann auch durch diese Abseitslage schnell eine negative Erhöhung, d. h. dem Betrage nach eine Verstärkung eintreten. „Schnell schwingende“ Strukturamplituden sind möglicherweise auch bei $\{40\bar{4}\}$ die Ursachen für die Abweichungen innerhalb dieser Gruppe. Trotzdem blieb bei der Variationsrechnung

⁸ Da die kohärent streuenden Bereiche relativ klein sind, können im reziproken Gitter Abseitslagen der Reflexe vorkommen (vgl. auch K I).

als Gesamteindruck zurück, daß der Intensitätsüberschuß einiger Reflexe nicht allein durch Erhöhung des durchweg schwachen Imaginärteiles ihrer Amplituden behoben werden kann. Bei anderen Reflexen hinwiederum schien der Intensitätsüberschuß nur durch eine zusätzliche Modulation der Realteile ihrer Amplituden aufgehoben werden zu können. Beide Indizien stellen sich auf die Seite der schon früher erwähnten Argumente gegen die strenge Gültigkeit von Gl. (5b) [vgl. auch Gl. (4)], d. h. gegen die Zweizähligkeit der Halbwellen und gegen die Lage des mittleren Wendepunktes bei $X = 0$ und $Z = 0$. Abschätzungsweise ist die Verschiebung dieses Wendepunktes (wegen der größeren Rektifizierbarkeit der linken Halbwelle \curvearrowright) in negativer X -Richtung $< 0,15 \text{ \AA}$, d. h. $0 > X_Q > -0,15 : 43,3 = -0,003$, und für die Z -Richtung noch kleiner. Diese Verschiebung wird in erster Näherung von Q aus nach den äußeren Wendepunkten P und R hin linear abnehmen, wo sie verschwindet. Außerdem werden beide Halbwellen von ihr „antizweizählig“ betroffen, da z. B. die X -Parameter in der linken kleiner, in der rechten größer werden. Wir erhalten also

$$\begin{Bmatrix} X \\ Z \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{cases} \begin{Bmatrix} X + \delta X \\ Z + \delta Z \end{Bmatrix} & \text{in der linken Halbwelle } \curvearrowright \\ \begin{Bmatrix} X - \delta X \\ Z - \delta Z \end{Bmatrix} & \text{in der rechten Halbwelle } \curvearrowleft \end{cases} \quad (16a)$$

mit

$$\delta X = 2X_Q \left(\frac{1}{2} - X\right) \text{ und } \delta Z = 2Z_Q \left(\frac{1}{2} - X\right). \quad (16b)$$

Die einzelnen Glieder von Gl. (5b) haben jetzt nicht mehr die Gestalt $\cos 2\pi(HX + LZ)$, sondern $\cos 2\pi(HX + LZ) \cdot \exp 2\pi i(H\delta X + L\delta Z)$. Entsprechendes gilt für die A_{H0L} von Gl. (5c). Wir haben auf eine Gesamtberechnung der A_{H0L} mit dieser antizweizähligen Korrektur verzichtet, sie führt bei den $(H00)$ und $(00L)$ zu einer Verbesserung der Intensitätsfolge. Der Charakter für die oben erwähnte Modulation des Realteiles und die gebietsweise Verstärkung des Imaginärteiles der Amplituden ist damit gegeben und die Richtung aufgezeigt, in der die Zentrosymmetrie der Elektronendichteprojektion von Abb. 11 zugunsten der B_o -Stellung der Tetraeder von Abb. 12a bzw. der B_u -Stellung von Abb. 12b aufgehoben werden kann.

Mit Hilfe der Diskrepanz-Faktoren

$$r_{H0L} = \frac{\sum_H \sum_L |A_{H0L}|_o - |A_{H0L}|_c}{\sum_H \sum_L |A_{H0L}|_o} \quad (17)$$

lassen sich über die Konvergenz der FOURIER-Synthese folgende Aussagen machen: Nach der Variationsrechnung (vor der FOURIER-Synthese) war $r_{H0L} = 0,434$ und nach der FOURIER-Synthese 0,276 (Tab. 3). Für die A_{H00} in K I ist $r_{H00} = 0,235$, nach der Variationsrechnung 0,223 und nach der FOURIER-Synthese 0,222. Ferner ist $r_{00L} = 0,307$ vor und 0,142 nach der FOURIER-Synthese. Die r_{H00} verbessern sich hiernach kaum, dies hängt mit der nicht berücksichtigten antizweizähligen Störung Gl. (16) zusammen, die wegen der großen Verbesserung von r_{00L} für die Z -Parameter nicht groß sein kann. Letztere hängt mit dem in K I isolierten Krümmungsexzeß zusammen, nach dem der Krümmungsradius der beiden Halbwellen des Antigorits am mittleren Wendepunkt Q größer ist als an den äußeren Wendepunkten, nämlich nach strukture geometrischen Überlegungen bei Q : 72 Å und bei P bzw. R : 50 Å⁹. Dies lieferte einen mittleren Krümmungsradius $\frac{1}{2}(72 + 50) = 61$ Å für das O_1O_2 -Netz der Halbwelle. Nach der FOURIER-Synthese ist er größer und liegt für dasselbe Atomnetz bei $r_1 = 75$ Å¹⁰. Der Krümmungsexzeß spiegelt sich in den Atomkoordinaten von Tab. 2 wieder. Man erkennt dort, daß — abgesehen von Abweichungen im Störungsgebiet an den Wendepunkten — die Z -Parameter in der rechten Hälfte der linken Halbwelle, d. h. vom mittleren Wendepunkt Q bis zum Scheitel ($j < 0$) langsamer ansteigen als sie in der linken Hälfte ($j > 0$) abfallen (Spalte b). Sie fallen links sogar schneller ab als die von Spalte a für eine kreiszylindrisch gekrümmte Halbwelle mit $r_1 = 70$ Å. Daher ist der Krümmungsradius der Antigorit-Halbwelle für das O_1O_2 -Netz bei P bzw. R : $r_1 < 70$ Å und bei Q : $r_1 > 75$ Å. Läßt man wie oben eine Schwankung von $72 - 50 = 22$ Å zu, so folgen die Werte bei P bzw. R : $r_1 \cong 65$ Å und bei Q : $r_1 \cong 85$ Å. Demnach sind die Halbwellen des Antigorits nicht kreiszylindrisch, sondern in erster Näherung elliptisch gekrümmt, wobei jedoch jede Halbwelle wegen der antizweizähligen Störungen ihr eigenes Krümmungsintervall durchläuft.

4. Zum Bauprinzip des Antigorits

a) Zur Wellung

Jedes der $\nu = 1, 2, \dots, 5$ Atomnetze O_1O_2 - Si_2 - O_2OH - Mg_3 -(OH)₃ des Antigorits hat wegen der Krümmung seine eigene Periode a_ν auf der

⁹ Vgl. hierzu die Abschätzung aus der zylindrischen Gestaltauslöschung im Text von Abb. 9.

¹⁰ Wegen Interpolationsfehlern bei den Elektronendichtekurven der FOURIER-Synthese unterliegt dieser Mittelwert einer Schwankung $\sim \pm 5$ Å.

Halbwelle, und es gilt im Falle ideal kreiszylindrischer Krümmung $a_v : a_1 = r_v : r_1$, wonach die Netzperioden von innen nach außen linear aufgedehnt sind. In Tab. 1 sind diese linear gedehnten a_v für $r_1 = 70 \text{ \AA}$ eingetragen. Man entnimmt dort für das O_1O_2 -Netz und Mg_3 -Netz den Quotienten $q' = a_4 : a_1 = 73,45 : 70 = 17 : 16,2$. Da nach Abb. 11 (vgl. auch Abb. 8) auf der Überperiode $A = 43,3 \text{ \AA}$ $8,5 a_1$ - bzw. $8 a_4$ -Perioden, d. h. $8,5 \cdot 2 = 17$ Tetraeder bzw. $8 \cdot 2 = 16$ Mg_3 -Gruppen liegen, müßte dieser Quotient (wegen der Krümmung etwas größer als) $q = 17 : 16$ sein. Bei ideal kreiszylindrischer Krümmung würde erst für einen Radius $r_1 = 58 \text{ \AA}$ $q = q'$ oder, mit anderen Worten, die Dehnung des Mg_3 -Netzes so groß, daß $8 \cdot a_4 = A = 43,3 \text{ \AA}$ wird (für $r_1 = 70 \text{ \AA}$ dagegen ist $8 \cdot a_4 = 43,05 = A - 0,25 \text{ \AA}$, d. h. die auf die Überperiode A bezogene Gesamtdehnung des Mg_3 -Netzes ist um $0,25 \text{ \AA}$ zu gering). Für den Chrysotilradius 90 \AA wäre dieser Dehnungsunterschluß $\sim 0,35 \text{ \AA}$. Da auch für den Antigorit in der ersten Phase seiner Entstehung, d. h. beim Aufbau der ersten Halbwelle, bevor es zur Koinzidenz mit der zweiten kommt, kein Grund besteht, daß sich außer der eintretenden linearen Biegekrümmung das Mg_3 -Netz „von selbst“ auch noch zusätzlich aufdehnt, muß der Dehnungsunterschluß durch die intensiven Koinzidenzpotentiale an den Wendepunkten „geliefert“ werden. Daß zwischen zwei in C -Richtung aufeinander folgenden Halbwellen des Antigorits eine stärkere Wechselwirkung besteht als zwischen den einzelnen Ringen der Chrysotilröllchen, erleuchtet aus der Tatsache, daß $c_{\text{Chr.}} = 7,33 \text{ \AA} > c_{\text{Ant.}} = 7,27 \text{ \AA}$ (c -Depression, vgl. K I). Ob jedoch diese Wechselwirkung Voraussetzung dafür ist, daß es zur Koinzidenzkopplung der beiden Halbwellen kommt, oder ob die c -Depression eine Folge der Koinzidenzkopplung ist, muß dahingestellt bleiben. Nehmen wir aber an, es sei am mittleren Wendepunkt Q bereits Koinzidenz eingetreten und betrachten wir in Abb. 13 zwei benachbarte, durch dicke Kreisbögen dargestellte Halbwellen, die in Pfeilrichtung von Q nach P (bzw. R) wachsen, so erkennt man, daß die radiale Distanz der Halbwellen zunächst von c_Q bei Q bis C am Scheitel ansteigt und von dort (wegen des übertrieben großen monoklinen Winkels β der Abbildung) rapide bis c_P bei P abfällt ($c_P < c_Q < C$). Wäre P (bzw. R) die äußerste Grenze dieser radialen Kontraktion (die einer tangentialen Überlappung gleichkommt), so würde dort das Wachstum abreißen (bzw. beim Antigorit an dieser Stelle eine neue, entgegengesetzte Halbwelle einsetzen). In Wirklichkeit werden sich beide Halbwellen nicht bis auf c_P annähern, sondern, da sie bei Q durch die Koinzidenzkopplung (wie ein fest eingespannter Balken)

miteinander fest verbunden sind, mit wachsender Annäherung an P aneinander abgleiten und dabei ihren Krümmungsradius ändern (in unserem Fall vermindern, um die Annäherung zu vermeiden — man erkennt dies auch an dem zunehmenden Tangens der aufeinander folgenden Halbwellen bei radialer Blickrichtung). Zunehmende Krümmung bedeutet zunehmende Dehnung der Netzperioden a_v . Es ist daher anzunehmen, daß der oben genannte Dehnungsunterschuß des Mg_3 -Netzes durch diesen Abgleitmechanismus der beiden Halbwellen

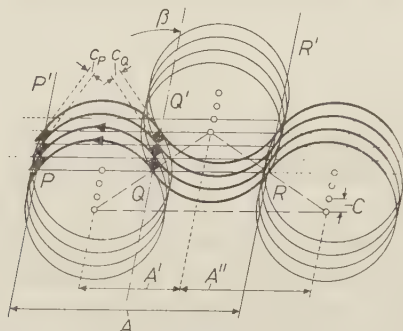


Abb. 13. Zur Wellung. Kreiszyklindrische Halbwellen (stark ausgezogene Linien), in alternierender Folge zu Doppel-Halbwellen vereinigt, verdichten sich am stärksten an den Wendepunkten P, Q, R, \dots (c -Depression). Wegen $\beta \neq 90^\circ$ verläuft die Depression asymmetrisch: $c_P < c_Q < C$, ferner ist $A' + A'' = A$. Nur für $\beta = 90^\circ$ wäre $c_P = c_Q < C$ und $A' = A'' = A/2$. Beim Übergang der kreiszyklindrischen Halbwellen in nahezu elliptische wird die Differenz $|c_P - c_Q|$ praktisch aufgehoben.

(was ebenfalls auf den Krümmungsexzeß hinaus läuft) aufgehoben wird und daß bei dieser Abgleitung die beiden Halbwellen (wie ein Dorn in eine gleitende Kerbe) ineinander „einrasten“. Für uns bedeutet dies, daß bei P die Tetraeder umklappen und sich damit die gesamte Netzfolge zusammen mit der Wellentangente umkehrt. Wesentlich ist dabei, daß sich das Mg_3 -Netz aus der rechts von P gelegenen Halbwellen in die sich links anschließende lückenlos fortsetzt — daß also die Mg -Punktlagen beider Halbwellen in der Umgebung von P durch den Abgleitmechanismus ineinander einrasten, d. h. miteinander zur Koinzidenz gebracht werden. Da die Überperiode streng definiert ist, muß auch das Einrasten bei der Gleitung streng definiert erfolgen. Dies setzt voraus, daß die in C -Richtung benachbarten Halbwellen bei Q ebenfalls fest eingerastet sind, was jedoch durch die Koinzidenzbrücke der Mg -Atome bei Q gewährleistet ist (Abb. 11 oder auch Abb. 11 in K I).

Es ist möglich, daß der beschriebene Wechselwirkungsmechanismus bei der Ableitung und beim „Einrasten“ der Halbwellen durch die Tätigkeit von H-Brücken verstärkt wird. Einige mit H markierte Stellen in Abb. 11 sollen darauf hinweisen. Man sieht in der Nachbarschaft der Linie PP' , daß die Elektronendichte — wie durch die gestrichelte Linie angedeutet — zwischen je einer $(OH)_3$ -Gruppe der einen und einer O_2 -Gruppe der nächsten Halbwelle nicht ganz bis zum verschmierten Untergrund (dessen Höhe etwa durch die punktierte Linie gegeben ist) absinkt. Der geometrische Abstand zwischen je zwei O-Atomen der genannten Gruppen beträgt $2,78 \text{ \AA}$ und liegt damit im Bereich der H-Brückenbindung. Für die entsprechenden Gruppen am mittleren Wendepunkt [es handelt sich jeweils um die zweite O_2 - und $(OH)_3$ -Gruppe, von der Linie QQ' aus gerechnet] ergibt sich derselbe Abstand. In Anbetracht der c -Depression der Halbwellen, wie sie aus Abb. 13 hervorgeht, ist es nicht verwunderlich, daß gerade in der Umgebung der Wendepunkte H-Brückenabstände dieser Atomgruppen auftreten. Trotzdem ist der Schluß auf die Existenz von H-Brücken aus der FOURIER-Synthese nicht möglich, da einerseits dieser Existenzbeweis eine große Genauigkeit der Intensitätsmessung (vgl. Fußnote von Tab. 3) voraussetzt, die mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden wäre (s. unter Abschnitt 1), und da andererseits die eventuellen H-Brücken in den Koinzidenzgebieten an den Wendepunkten, d. h. gerade in den Zonen liegen, wo die bei der FOURIER-Synthese unterdrückten Phasen (Gl. 13) die größten Fehler verursachen. Die gefundenen Abstände sind daher nur hinreichende Bedingungen für die Existenz dieser Brückenbindung. In umgekehrter Weise sind wir nicht berechtigt, aus der Tatsache, daß zwischen den übrigen analogen Paaren außerhalb der Koinzidenzzonen die Elektronendichte in Abb. 11 tiefer herabsinkt, den Schluß zu ziehen, daß dort keine H-Brücken vorliegen. Man überzeugt sich leicht mit einem Stechzirkel, daß der Atomabstand in diesen Paaren praktisch derselbe ist wie bei den Paaren der Koinzidenzzonen. Die Gleichheit dieser Abstände gestattet — unabhängig von den letzten Betrachtungen — noch einen weiteren Schluß. Man liest nämlich aus Abb. 13, daß bei kreiszylindrischen Halbwellen die Bindungsarme einer (unterschiedlichen) Kontraktion an beiden Wendepunkten und einer Expansion am Scheitel ausgesetzt sind (dies gilt nicht nur für die Bindungsarme zwischen den Halbwellen, sondern auch für jede Halbwelle im Innern). Diese Differenz gleicht sich also, wie die FOURIER-Synthese zeigt, durch den Übergang der Halbwelle aus der kreiszylindrischen in die nahezu elliptische Form

weitgehend aus (wir hatten bereits in K I im Zusammenhang mit den „Zweiecklücken“ der dortigen Abb. 2 darauf hingewiesen).

An der Koinzidenzbrücke der Mg-Atome zwischen zwei Halbwellen am mittleren Wendepunkt von Abb. 11 besteht trotz der Tatsache, daß sie in der Störungszone liegen, kein Zweifel, zumal in der Umgebung dieser Atome die antizweizählige Störung nahezu verschwindet. Als intensive Nahordnungselemente bilden gerade sie die Voraussetzung für die scharf definierte überkristalline Fernordnung — nicht nur in Richtung der Überperiode A , sondern auch in Richtung

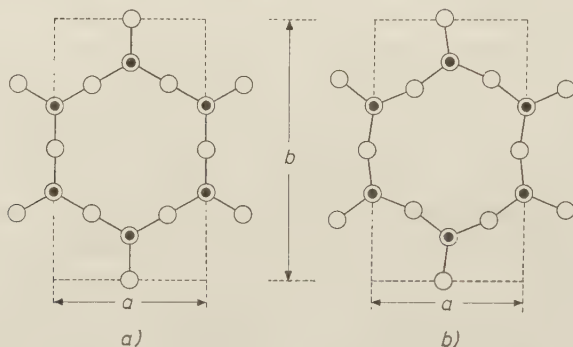


Abb. 14. Tetraeder-Sechser-Ringe der Si_2O_5 -Schicht: a) (Pseudo-)hexagonale Form, b) (pseudo-)ditrigonale Form, (Atombezeichnung wie in Abb. 15).

der Schichtperiode C , was beim Chrysotil nicht der Fall ist. Für den Brückenabstand $\text{O} - \text{Mg} - \text{OH}$ bzw. $\text{O} - \text{Mg} - \text{O}$ (vgl. Abb. 15) zwischen den Halbwellen erhält man $\sim 4,3 \text{ \AA}$, etwa genau so groß sind die entsprechenden $\text{O} - \text{Mg} - \text{OH}$ -Abstände am Scheitel der Halbwelle (es handelt sich dabei um die Länge der Raumdiagonale D des Oktaeders, Abb. 16).

Nach Tab. 1 ist die Netzperiode des O_1O_2 -Netzes $a_1 = 5,12 \text{ \AA}$. Sie wird von zwei Tetraederkanten und damit von vier O^{--} -Atomen erzeugt (Abb. 14a). Andererseits ist der Radius von O^{--} gleich $1,32 \text{ \AA}$, also $4 \cdot 1,32 = 5,28 \text{ \AA} = a'_1 > a_1$. Das bedeutet für die O^{--} -Atome der Tetraederbasisflächen eine starke Kompression, so daß sich eine Tendenz zur Verdrehung der Tetraeder in der Schicht einstellen müßte. Für eine Verdrehung $\alpha_1 = 13,8^\circ$ wird $a'_1 \cdot \cos \alpha_1 = a_1$. Ein entgegengesetztes Verhalten finden wir für die B -Richtung. Mit dem O^{--} -Radius wird $B' = 5,28 \cdot \sqrt{3} = 9,15 \text{ \AA}$. Das Experiment liefert $9,23 \text{ \AA} = B > B'$, so daß $\parallel B$ eine Dehnung stattfindet, was einer Zurückdrehung

der Tetraeder um $\alpha_2 = 12,2^\circ$ gleichkommen würde. Für die Restdrehung bliebe dann $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 = 1,6^\circ$ übrig. Diese grobe geometrische Abschätzung hat natürlich in Anbetracht der Krümmung und der damit verbundenen Deformationen (ganz abgesehen auch vom Bindungscharakter der betreffenden O-Atome) keinen exakten Rückhalt; aber es wäre hiernach naheliegend, daß beim Antigorit die (pseudo-)hexagonalen Sechseringe der Tetraeder von Abb. 14a die Tendenz haben, (pseudo-)ditrigonale Ringe zu bilden, wie sie Abb. 14b übertrieben darstellt. Diese Erscheinung stünde in Einklang mit den kleineren Krümmungsradien des Antigorits gegenüber Chrysotil¹¹. Wir werden jedoch weiter unten ein Argument gegen diese Tetraederverdrehung kennen lernen.

b) Zur Koordination und Koordinationsgeometrie in den Koinzidenzgebieten.

Da die Überperiode $A = 43,3 \text{ \AA}$ von 8,5 a -Perioden der Si_2O_5 -Schicht, d. h. von $8 + \frac{1}{2}$ Sechseringen der Abb. 14 gebildet wird, muß es längs A einen Ring geben, dessen Durchmesser entweder gleich $a + a/2 = 3a/2$ oder $a - a/2 = a/2$ ist (sonst würde jeweils nach der Länge A keine Identität eintreten.) Es versteht sich von selbst, diese verlängerten oder verkürzten Ringe aus acht bzw. vier Tetraedern in den Koinzidenzgebieten an den Wendepunkten zu suchen. In Abb. 15, in der die Umgebung der Wendepunkte¹² einer ungekrümmten (ebenen) Doppel-Halbwelle für den Fall der B_o -Stellung von Abb. 12a auf die (X, Y) - oder (A, B) -Ebene projiziert ist, liegen die Achter- bzw. Vierer-Ringe symmetrisch zur Geraden g , die beide Halbwellen trennt ($\overline{Q_1Q_2}$ tritt vertikal, d. h. $\parallel B$, durch den mittleren Wendepunkt Q von Abb. 11). Das Rechteck $Q_1Q_1'Q_2'Q_2$ enthält die Koinzidenzgruppe, die aus je drei Paaren von (OH)- und Mg-Atomen besteht. Der Projektionsabstand der Atome in den Paaren, von denen das der Mg-Atome

¹¹ Verdrehungen der Tetraeder führen zur Radienverminderung, wenn die Oktaederschicht auf der konvexen Seite der gekrümmten Doppelschicht liegt, im umgekehrten Fall zur Radienerhöhung. Dabei können auch ebene Strukturen resultieren. Nach der soeben erschienenen Arbeit von R. E. NEWNHAM und G. W. BRINDLEY, The crystal structure of dickite, Acta Crystallogr. 9 (1956) 759 bis 764, existieren in der ebenen Struktur des Dickits, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, derartige Tetraederverdrehungen.

¹² Da die Atomordnung außerhalb der Koinzidenzgebiete für die folgenden Überlegungen uninteressant ist, ist in Abb. 15 nur die unmittelbare Umgebung der Wendepunkte eingetragen.

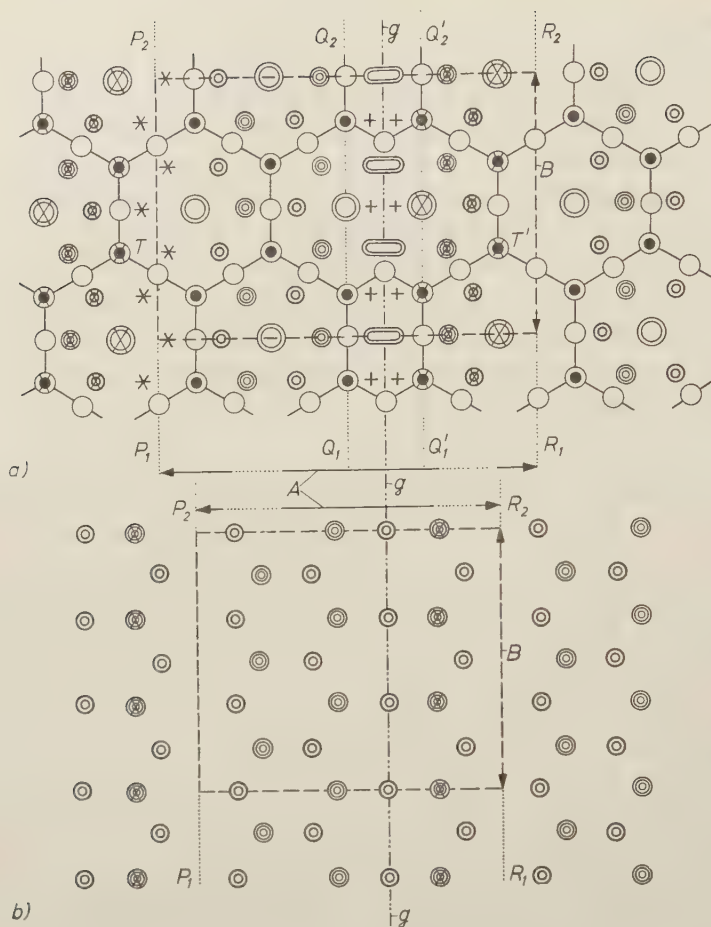


Abb. 15. Zur Koinzidenz-Kopplung und Vernetzung der Halbwellen an den Wendepunkten im Falle der B_0 -Stellung von Abb. 12a: a) Projektion der gesamten Doppel-Halbwelle auf die X, Y -Ebene (= radiale Projektion aller Atome auf den Zylindermantel des $O_1 O_2$ -Netzes der Tetraederbasisflächen von Abb. 11 und nachträgliche Entrollung des Zylinders in der X, Y -Ebene). In $Q_1 Q'_1 Q'_2 Q_2$ verwandeln sich die Tetraeder-Sechser-Ringe in Vierer- und Achter-Ringe; + koinzidenzverdrängte (OH) -Atome, \odot Koinzidenzpaare der Mg -Atome, von denen nach Eintritt der Koinzidenz je ein Atom zurückbleibt, das als Brücke zwischen beiden Halbwellen für eine streng definierte Kopplung derselben sorgt. * = unbesetzte Mg - und (OH) -Plätze. b) Mg - und (OH) -Netz nach Eintritt der Koinzidenz. Im Koinzidenzgebiet erweitern sich die Sechser-Ringe aus Mg - und (OH) -Atomen zu Achter-Ringen symmetrisch zu g . Das Mg -Netz läßt sich glatt von der einen in die andere Halbwelle fortsetzen.

schlauchartig verlängert ist, beträgt $a/6$ [die (OH) links von g gehören zur rechten, die rechts von g zur linken Halbwelle]. Versieht man die Doppel-Halbwelle mit der „richtigen“ Krümmung (dies bedeutet in der Projektion, daß man die bei g , $\overline{P_1P_2}$ und $\overline{R_1R_2}$ getrennten Halbwellen um $a/6$ ¹³ zusammenzieht), so verkürzen sich die „Schläuche“ der Mg-Paare zu Kreisen, d. h. es tritt paarweise Koinzidenz der Mg-Atome ein (ihre Punktlagen rasten ineinander ein). Derselbe Vorgang führt zur Koinzidenzverdrängung der drei (OH)-Paare durch die Tetraederspitzen, so daß in $Q_1Q'_1Q'_2Q_2$ insgesamt 3 Mg(OH)₂ ausfallen. Abb. 15b zeigt das projizierte Mg- und (OH)-Netz nach Vollzug der Krümmung. Auch hier bilden sich verlängerte (aber keine verkürzten) Ringe aus je vier Mg- und (OH)-Atomen. Wesentlich ist, daß sich das vollständige Mg-Netz (wie wir dies früher schon als wichtigste Voraussetzung für die Überstrukturbildung erkannt haben) ohne Unterbrechung, also glatt von der einen in die andere Halbwelle fortsetzen läßt, sowohl bei g als auch bei $\overline{P_1P_2}$ bzw. $\overline{R_1R_2}$. In Abb. 15a sind zwischen P_1 und P_2 (bzw. R_1 und R_2) einige unbesetzte Atomplätze als Sternchen (*) eingetragen. Zusammen mit Abb. 11 erkennt man, daß es dort zu keiner Koinzidenzverdrängung kommt (hier rasten nur die entsprechenden Punktlagen benachbarter Halbwellen bei der früher beschriebenen Abgleitung ineinander ein). Dies ist eine Eigenart der Schichtfolge $BBB \dots$ (Abb. 1 in K I), für eine Schichtfolge $AAA \dots$ tauschen sich die Vorgänge am mittleren und äußeren Wendepunkt in entsprechender Form aus.

Die Mg-Brückenatome des mittleren Koinzidenzgebietes (ebenso auch des äußeren) umgeben sich mit sechs Nachbarn. Daher sind die Koordinationspolyeder genau wie bei den übrigen Mg-Atomen auf der Halbwelle Oktaeder. Aber die Komposition der koordinierten Nachbarn ist hier eine andere. Außerhalb der Koinzidenzzone umgibt sich jedes der drei längs einer B -Periode gelegenen Mg-Atome mit je vier OH- und zwei O-Atomen. Von den Mg-Brückenatomen weisen nur zwei diese Koordination auf, während das dritte umgekehrt nur mit zwei OH- und vier O-Atomen umgeben ist. Wir dürfen hierin einen weiteren Grund für die Stabilisierung der überstrukturellen Ordnung des Antigorits erblicken, zumal diese Koordination thermodynamisch

¹³ In Wirklichkeit ist der Gleitbetrag in der Mitte nicht $a/6$, sondern $a/6 - \delta a$ und außen $a/6 + \delta a$, wobei δa durch den monoklinen Winkel $\beta = 91,6^\circ$ gegeben ist. Man sieht hieraus, daß dieser Winkel das Resultat der inneren Krümmungsdynamik ist — ganz anders als beim Chrysotil, wo er sich im wesentlichen durch die Schichtpackung erklärt.

günstiger ist. Hand in Hand damit geht ein Gewinn an „Koinzidenzenergie“ durch den Ausfall der oben genannten Koinzidenzgruppe $(\text{OH})_3\text{-Mg}_3\text{-(OH)}_3$. Für das Volumen der Koordinationsoktaeder (Abb. 16) erhält man in den Koinzidenzzonen bei P und Q $13,65 \text{ \AA}^3$, am Scheitel $13,9 \text{ \AA}^3$ — es ist also wegen der Punktlagenungenauigkeiten in der gesamten Doppel-Halbwelle praktisch dasselbe; ferner ist die Symmetrie der Oktaeder im Koinzidenzgebiet größer als auf der Halbwelle, wo die Oktaederkanten wegen der Krümmung verschieden starker Dehnung unterliegen. So ist bei Q $o_3 = o_6 = 3,2$ und $o_4 = o_5 = 2,95 \text{ \AA}$, am Scheitel dagegen $o_3 = 3,2 > o_6 = 3,09$ und $o_4 = o_5 = 2,97 \text{ \AA}$. Bei Q bilden $o_1 = 3,11$ und $o_2 = B/3 = 3,08 \text{ \AA}$ nahezu ein Quadrat; o_1 ist bei $P \lesssim 3,0 \text{ \AA}$, also kürzer als am Scheitel. Parallel damit geht eine Dehnung von D : $4,26 \text{ \AA}$ bei Q , $4,3 \text{ \AA}$ am Scheitel und $4,46 \text{ \AA}$ bei P . Wahrscheinlich ist die Differenz von D , $4,46 - 4,26 = 0,2 \text{ \AA}$ (wegen der Interpolationsfehler) etwas geringer, sie steht jedoch in direktem Zusammenhang mit der früher erwähnten zusätzlichen (nicht linearen) Aufdehnung des Mg_3 -Netzes (die am stärksten an den äußeren Wendepunkten der Doppel-Halbwelle ist) und der starken Kompression der O^{--} -Atome der Tetraederbasisflächen, die die Vermutung nahelegte, daß die Tetraeder ähnlich wie in Abb. 14 verdreht sind. Verdrehen wir jedoch in Abb. 15 das Tetraeder T gegen den Uhrzeigersinn und verfolgen wir die Kette der Verdrehungen bis zu dem um A entfernt liegenden Tetraeder T' , so resultierte für dieses eine Drehung im Uhrzeigersinn. Dann wäre nicht A , sondern $2A$ die Identitätsperiode, wofür es nach dem Experiment keinen Hinweis gibt. Wir können daher beim Antigorit von Mikonui und der Burgumer Alpe Tetraederverdrehungen ausschließen.

Abb. 17 zeigt das Analogon zur B_o -Stellung von Abb. 15 im Falle der B_u -Stellung der Tetraeder (Abb. 12b). Hier liegen die Koinzidenzgebiete des mittleren Wendepunktes im Gegensatz zu Abb. 15 links von Q_1Q_2 ; die Vierer- und Achter-Ringe der Tetraeder und ebenfalls die Achter-Ringe der Mg - und OH -Atome sind daher um $a/2$ nach links und gleichzeitig um $B/2$ verlegt. Für die gesamte Doppel-Halbwelle bleibt sonst die Atomanordnung dieselbe.

Wir haben die Verwandlung der Tetraeder-Sechseringe in Vierer- und Achter-Ringe in den Abb. 15 und 17 am mittleren Wendepunkt Q und nicht am äußeren bei P vorgenommen, wie dies in Abb. 18 geschehen ist. In der letzteren liegen keine so definierten Verhältnisse im Hinblick auf die Mg -Brücken und damit auf die Halbwellen-Kopplung am mittleren Wendepunkt vor, wie es zuvor der Fall war. Die durch

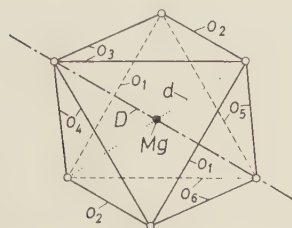


Abb. 16. Koordinationsoktaeder der Mg-Atome: o_i Oktaederkantenlängen. D und d Raumdiagonalen der Oktaeder (im regulären Oktaeder ist $D = d$); o_2 liegt parallel B und ist nach Abb. 15 gleich $B/3$.

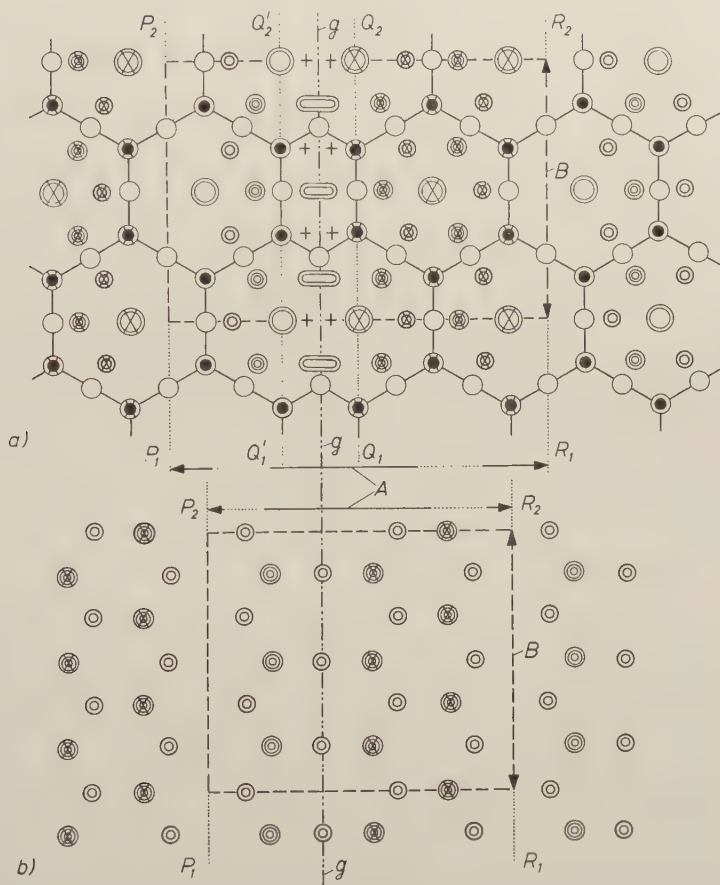


Abb. 17. Analogon zur Abb. 15 für den Fall der B_u -Stellung der Tetraeder gemäß Abb. 12b (Atombezeichnung wie in Abb. 15).

Koinzidenzverdrängung in $Q_1Q'_1Q'_2Q_2$ ausfallenden OH-Atome sind in der Abbildung schon fortgelassen. Zieht man — wie früher — die beiden Halbwellen um $a/6$ ¹³ zusammen (dies entspricht der Verwandlung der auf die BC -Ebene projizierten ungekrümmten Doppel-Halbwelle in die gekrümmte), so können hier keine Mg-Koinzidenzen erzeugt werden wie zuvor, da diese Atome nicht mehr paarweise gleiche Y -Komponenten haben. Es wäre dann von vornherein fraglich, welche drei

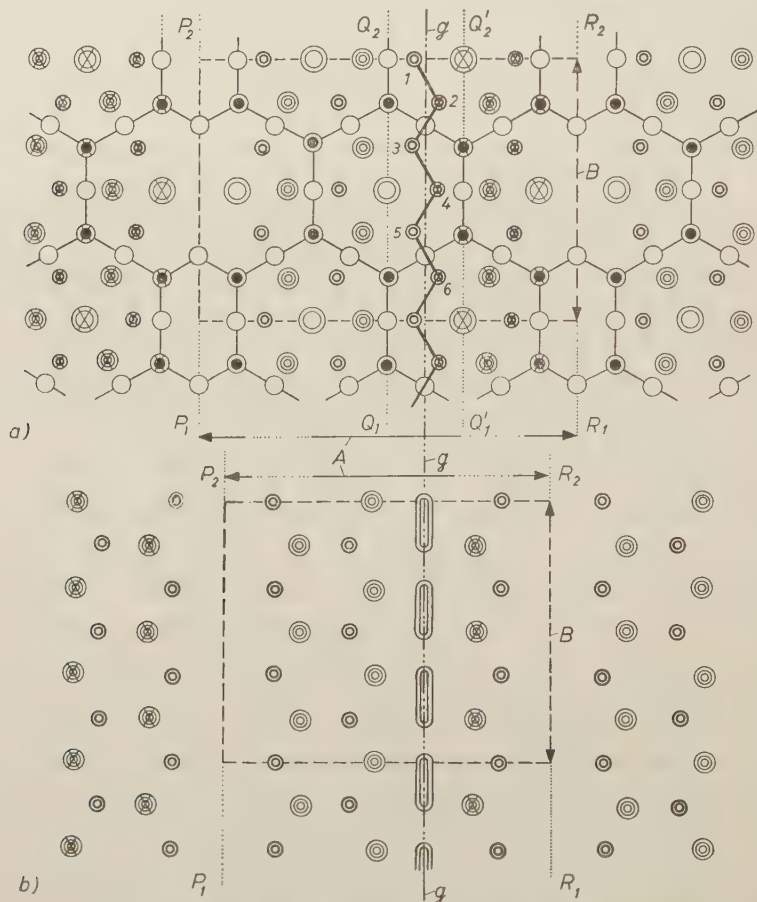


Abb. 18. Zur Verlagerung der Tetraeder-Viererring- und Achterring-Zone vom mittleren zum äußeren Wendepunkt P im Falle der B_o -Stellung von Abb. 12b: a) Analogon zu Abb. 15a. Es gibt hier keine Koinzidenzpaare der Mg-Atome mit paarweise gleichen Y -Komponenten mehr. b) Analogon zu Abb. 15b. Die schlauchartig erweiterten Mg-Atome sind der Koinzidenzverdrängung unterworfen und fallen fort. Das Mg-Netz läßt sich hier nicht mehr glatt von der einen in die andere Halbwelle fortsetzen. (Atombezeichnung wie in Abb. 15).

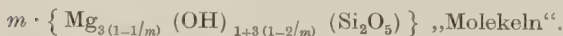
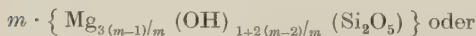
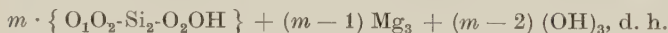
von den sechs nummerierten und durch einen Zickzack-Balken verbundenen Mg-Atome in $Q_1Q'_1Q'_2Q_2$ ausfallen. Die genauere Betrachtung zeigt sogar, daß die ungeradzahlgigen Mg-Atome der linken Halbwelle bei der $a/6$ -Translation von den auf der Linie $Q'_1Q'_2$ gelegenen Tetraederspitzen und umgekehrt die geradzahlgigen Mg-Atome der rechten Halbwelle durch die Tetraederspitzen auf der Linie Q_1Q_2 verdrängt werden. Das hieße, daß alle sechs Mg-Atome (außer den sechs ausfallenden OH-Atomen) verschwinden müßten, womit nicht nur die Bedingung der Elektroneutralität durchbrochen, sondern auch nicht mehr die Voraussetzung für die energetische Stabilisierung der Doppel-Halbwellen-Struktur im mittleren Koinzidenzgebiet gegeben wäre. Durch die zerbrochene Koinzidenzbrücke der Mg-Atome bestünde dann keine stabile Kopplung zwischen den beiden Halbwellen mehr. Aus Abb. 18b entnimmt man, daß das Mg-Netz nicht mehr lückenlos aus der einen in die andere Halbwelle fortsetzbar ist¹⁴.

¹⁴ Es wäre verfehlt, hierin ein weiteres Kriterium gegen das Modell von Abb. 4 in K I mit $8a$ -Perioden der Si_2O_5 -Schicht auf der Überperiode $A' = 40,6 \text{ \AA}$ zu erblicken. Obwohl dasselbe bei den untersuchten Kristallen des Antigorits von Mikonui und der Burgumer Alpe (noch) nicht beobachtet wurde, müßte es auftreten können. Die Tatsache, daß bisher nur die Überperiode $A = 43,3 \text{ \AA}$, die sich aus $8,5a$ -Perioden der Si_2O_5 -Schicht aufbaut, beobachtet wurde, bedeutet daher nicht mehr, als daß dieser Überperiode eine besonders hohe thermodynamische Wahrscheinlichkeit zukommt, während die andere, $A' = 40,6 \text{ \AA}$, der Beobachtung bisher nur deshalb verborgen blieb, da ihr thermodynamisch ein zu geringes Gewicht zukommt. Strukturelle Überlegungen, über die an anderer Stelle noch berichtet wird, zeigen nämlich, daß bei Erzeugung der A' -Struktur nicht notwendig eine der Abb. 18a analoge überstruktur-zerstörende Zone $Q_1Q'_1Q'_2Q_2$ am mittleren Wendepunkt auftritt, sondern daß diese Zone wie in Abb. 15a oder 17a erhalten bleibt, wenn auch an den äußeren Wendepunkten (also zwischen P_1 und P_2 bzw. R_1 und R_2) die Tetraeder-Sechseringe in Vierer- und Achterringe übergehen. Im Gebiete der letzteren tritt dann keine weitere Koinzidenzverdrängung ein; aber die Sechseringe aus je 3 Mg- und OH-Atomen enthalten dort 4 Mg und nur 2 OH mit paarweise gegenüberliegenden Mg-Atomen (dies kommt durch die Anordnung dieser Atome am Ende der einen und Anfang der nächsten Überperiode, es tritt keine weitere Änderung des Chemismus ein). Letzteres bedingt die genannte thermodynamisch geringere Wahrscheinlichkeit. Diese Betrachtungen gelten nicht nur für A' -Strukturen mit $8a_{\text{Si}_2\text{O}_5}$ -Perioden pro Überperiode, sondern ganz allgemein auch für alle Überperioden, die aus einem geradzahlgigen Vielfachen von $\frac{1}{2} \cdot a_{\text{Si}_2\text{O}_5}$ hervorgehen — genau wie bei A -Strukturen nicht $8,5a_{\text{Si}_2\text{O}_5}$ längs A zu liegen brauchen, sondern ganz allgemein ein ungeradzahliges Vielfaches von $\frac{1}{2} \cdot a_{\text{Si}_2\text{O}_5}$ die Überperiode A bilden kann. Beide Überstrukturreihen, A und A' , sind bei den antigoritischen Serpentinien, soweit bei ihnen definierte Überstrukturen vorliegen, zu erwarten, wobei die A' -Reihe aus den genannten Gründen nur mit großer

Alle diese Verhältnisse zwingen uns zu dem Schluß, daß die Koinzidenzverdrängung der Gruppe $(\text{OH})_3\text{-Mg}_3\text{-(OH)}_3$ und die Verwandlung der Tetraeder-Sechser-Ringe in Vierer- und Achter-Ringe bzw. der Mg- und OH-Sechser-Ringe in Achter-Ringe direkt miteinander gekoppelt sind und nicht an zwei verschiedenen, sondern an ein und demselben Wendepunkt der Doppel-Halbwelle stattfinden. In unserem Falle bei einer Schichtfolge $BBB \dots$ kann es nur der mittlere sein, für eine Schichtfolge $AAA \dots$ wäre es der äußere.

Nach diesen Vorstellungen sind wir in der Lage, auch die A_{HKL} für $K \neq 0$ zu berechnen. Wir beschränken uns auf die in Tab. 5 zusammengestellten. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist über Erwarten zufriedenstellend. Die Auslöschungsregel von Gl. (1), nach der für die Grundzellen $(a : b : c)$ die $\{hkl\}$ nur für $h + k = 2n$ auftreten dürfen und die in den WEISSENBERG-Aufnahmen von Abb. 4 und 5 lückenlos erfüllt war, ist für die Gruppe $\{010\}$ im „Kleinwinkelgebiet“ der ersten Schicht von Aufnahme Abb. 2c durchbrochen. Daher beginnt die Tab. 5 mit dem Reflex A_{010} . Diese Auslöschungsregel gilt nur für die komplette (kleine) Grundzelle. Am mittleren Wendepunkt Q befindet sich jedoch in der Si_2O_5 -Schicht eine halbe Zelle mehr als in der brucitähnlichen Schicht. Das verbotene A_{010} wird daher nur von dieser überzähligen Halbzelle erzeugt. Die $|A_{H30}|$ aus der WEISSENBERG-Aufnahme von Abb. 5 gestatten kaum, zwischen der B_o - und B_u -Stellung der Tetraeder (Abb. 12) zu unterscheiden — ein Hinweis dafür, daß die schon früher als klein erkannte antizweizählige Störung der beiden Halbwellen nicht groß sein kann (wir sahen früher, daß diese durch die sowieso antizweizählige zusätzliche

Seltenheit erwartet werden darf. Die chemische Strukturformel läßt sich für beide Reihen gemeinsam angeben; bei variablem m enthalten die Überzellen



Man sieht der Formel sofort an, daß jeweils mit drei ausfallenden Mg^{++} auch $2 \cdot 3$ $(\text{OH})^-$ ausfallen. Im Falle der A -Reihe ist $m = 2n + 1$, für A' ist $m = 2n$. Speziell für $A = 43,3 \text{ \AA}$ ist $m = 17$, für $A' = 40,6 \text{ \AA}$ ist $m = 16$; in beiden Fällen wird also $n = 8$. Statt von einer A - und A' -Reihe zu sprechen, wäre es hiernach vernünftiger, für die Überperiodenmannigfaltigkeit das Symbol A_m zu verwenden, also A_{2n+1} statt A und A_{2n} statt A' zu schreiben, da man dem Symbol sofort ansieht, aus wieviel $\frac{1}{2} \cdot a_{\text{Si}_2\text{O}_5}$ -Perioden sich die Überperiode zusammensetzt. Über die Möglichkeiten weiterer Überstrukturen $A_{\nu \cdot m}$ mit $\nu = 1, 2, \dots$ kann hier aus Raumgründen nicht eingegangen werden.

Halbzelle hervorgerufen wird). Die $|A_{0K0}|$ von Tab. 5 bestätigen die strukturellen Vorstellungen von Abb. 15 und 17 über den Anschluß der beiden Halbwellen an den Wendepunkten. Für die Diskrepanzfaktoren erhält man nach Gl.(17) $r_{H30} = 0,219$ für die B_o - und 0,301 für die B_u -Stellung und $r_{0K0} = 0,122$.

Tabelle 5. Experimentelle und berechnete $|A_{H10}|$, $|A_{H30}|$ - und $|A_{0K0}|$ -Werte

H	$ A_{H10} $		{h30}	H30	$ A_{H30} $		
	exp.	ber.			exp.	ber.	
						B_o	B_u
0	7	10	{130}	530	—	9	6
1	7	10		630	9	13	7
2	8	10		730	12	12	7
3	10	11		830	20	15	25
4	10	12		930	100	95	105
5	15	16		10.3.0	—	9	20
6	16	17	{330}	23.3.0	—	13	11
7	50	45		24.3.0	350	380	360
8	90	85		25.3.0	50	45	25
9	95	95		26.3.0	90	75	90
10	16	17		27.3.0	—	8	25
11	30	25		38.3.0	—	18	35
12	6	11	{530}	39.3.0	50	50	30
13	6	13		40.3.0	115	85	100
				41.3.0	145	110	95
				42.3.0	—	10	25
				43.3.0	<12	25	40

K	$ A_{0K0} $	
	exp.	ber.
2	135	150
4	35	50
6	550	500
8	—	4
10	50	60

Genau wie bei den Grundzellen ($a : b : c$) durch die ac -Ebene (010) eine Symmetrieebene gegeben ist, liegt in der Überzelle ($A : B : C$) des Antigorits, wie man den Abbildungen 15 und 17 entnimmt, in der AC -Ebene (010) eine Symmetrieebene. Darüber hinaus gibt es keine weiteren Symmetrieelemente. Daher gehört der monokline Antigorit zur Raumgruppe $C_s^1 - Pm$.

5. Schlußbetrachtung und Ausblick

Das „Kleinwinkelgebiet“ der ersten Schicht in der Schwenkaufnahme des Antigorits von Abb. 2a zeigt im Gegensatz zur LAUE-Aufnahme desselben Gebietes von Abb. 2d nur schlecht aufgelöste Reflexe;

ebenso verwaschen ist es im Faserdiagramm des Kluftserpentin von Abb. 3, der dieselben Gitterdimensionen wie die Antigorite von Mikonui und von der Burgumer Alpe hat, diesen gegenüber jedoch einige Intensitätsunterschiede aufweist. Die Verwaschung der Reflexe wird durch Fehlordnungs-Streaks $\parallel C^*$ hervorgerufen, auf die schon ARUJA¹⁵ hingewiesen hat. Nach bereits vorliegenden WEISSENBERG-Aufnahmen liegen diese Streaks nicht symmetrisch zu reziproken Gitterpunkten. Ihre Klärung steht noch aus. Es ist möglich, daß am Zustandekommen der Streaks eine Statistik von B_o - und B_u -Stellungen der Tetraeder (Abb. 12) beteiligt ist. Versetzungserscheinungen wie beim Chrysotil kommen dafür nicht in Frage, da durch die Koinzidenzbrücke der Mg-Atome am mittleren Wendepunkt der in C -Richtung folgenden Doppel-Halbwellen eine feste Orientierung vorgeschrieben ist. Man erkennt die genannten streaks auch im Zentrum der Schwenkaufnahme von Abb. 1 c.

Aus bisher vorliegenden Röntgen-Interferenzbildern von verschiedenen anderen Serpentin (außer Chrysotil und Antigorit) geht hervor, daß bei einigen das antigoritische Bauprinzip, zumindest aber sehr ähnliche Varianten desselben vorherrschen. Der oben genannte Faser-serpentin (Faserachse $\parallel B$), ein Kluftantigorit, gehört hierunter. Bei anderen wiederum scheint keine definierte Überperiode vorzuliegen. Hierzu sei auf¹⁴ und auf die Ausführungen in K I über eine allgemeine Klassifizierung von polaren Zweischicht-Mineralen verwiesen. Ein Vorstoß in dieses noch ungeklärte Gebiet ist geplant.

Eine Antwort auf die Frage zu geben, warum sich die Serpentin-schichten einerseits um die kristallographische a -Achse krümmen und (mehr oder weniger) vollständige Röllchen bilden (Chrysotil), andererseits aber die Krümmung um die b -Achse bevorzugen (Antigorit, antigoritische Serpentine), scheint jetzt noch verfrüht. Es besteht kein Zweifel, daß ein physikalischer Grund vorliegen muß, der sicher nicht allein in einer unterschiedlichen Elastizität der Serpentin-schicht bei der a - bzw. b -Krümmungsdehnung zu suchen ist (dies wäre noch kein hinreichender Grund), sondern der entweder gleichzeitig besteht oder aber bestanden haben muß, bis eine der beiden Krümmungsarten (so weit nicht beide nebeneinander auftreten) eingesetzt hat und die in ihrem Sinne gekrümmten Schichtfragmente die Wachstums-Schwelle überschritten haben. Alle Vermutungen, daß die Überstruktur-bildung

¹⁵ E. ARUJA, An X-ray study of the crystal-structure of antigorite. Min. Mag. 27 (1945) 65–74.

des Antigorits eine stress-artige Beanspruchung des Massivs voraussetzt, fallen durch die Tatsache, daß die Antigoritplättchen sehr vieler Vorkommen keine stress-artige Ordnung aufweisen, sondern statistisch unregelmäßig liegen. Damit ist nicht gesagt, daß bei vorhandenem Stress kein Antigorit entstehen kann. Inwieweit der Chemismus bei der Antigoritbildung, sei es in der Kluft oder im Massiv, eine Rolle spielt, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Zwar hat die chemische Strukturformel des Antigorits, $\text{Mg}_{2,813}(\text{OH})_{3,647}\text{Si}_2\text{O}_5$ (vgl. Gl. 10a in K I), weniger MgO und H_2O als Chrysotil, $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, so daß man zunächst annehmen könnte, bei MgO- und H_2O -Unterschuß bilde sich Antigorit und sonst Chrysotil. Dagegen sprechen jedoch die chemischen Analysen von Tab. 1 in K I, nach denen gerade für den Antigorit von Mikonui und der Burguner Alpe gegenüber den Chrysotilen ein MgO-Überschuß zu verzeichnen ist und sich diese Antigorite aus dem MgO-reichen Muttermineral Forsterit bilden. Der einem H_2O -Unterschuß gleichkommende geringe Glühverlust in diesen Analysen wird ebenfalls durch den stark vertretenen Forsterit hervorgerufen. Auffallend ist zwar die Gegenwart von Alkalien beim Antigorit, die bei den Chrysotilanalysen nicht auftreten, aber es ist unwahrscheinlich, daß ihnen „mineralisierende“ oder gar katalytische Wirksamkeit zukommt, da es sowohl von Chrysotil begleitete Kluftantigorite als auch von Kluftantigorit begleitete Chrysotile gibt.

Was den physikalischen Grund betrifft, so fällt auf, daß das (OH)-Netz beim Antigorit in der Schicht um 0,2 Å höher liegt als beim Chrysotil (Tab. 2 in K I und Tab. 1), was in Einklang mit der größeren Wechselwirkung zweier Schichten (Halbwellen) beim Antigorit steht. Es liegt daher der Gedanke nahe, einen Vergleich mit den Energieeigenwerten eines Atoms anzustellen und — genau wie da — von einem angeregten Zustand der Serpentin-schicht zu sprechen. Physikalisch wäre dann die Antigoritbildung nur möglich, wenn sich die Serpentin-schicht in dem angeregten Zustand befindet. Diese Vorstellungen können jedoch vorerst nur als eine Umschreibung des noch Unbekannten angesehen werden und haben — wie jeder Anfang — nicht mehr als spekulativen Charakter.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß das Koinzidenzgebiet am mittleren Wendepunkt von Abb. 12 (oder auch Abb. 11 in K I) das Fragment einer Talkzelle darstellt, da dort die Mg-Brücke zwei einander zugeneigte Tetracderspitzen verbindet. Es ist möglich, daß bei Talkisierungserscheinungen des Antigorits diese Zonen als Kristallisationskeime fungieren und der Talk, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, von

diesen aus wächst. Chemisch bedeutet dies, soweit nicht andere kieselsäurearme Silikate und Hydroxyde oder Oxyde gebildet werden, Abfuhr von H_2O und Zufuhr von Kieselsäure.

Eine merkwürdige Analogie: Die äußere Erscheinung, die dem Serpentin den Namen gab, spiegelt sich auch in seiner inneren Struktur in Form von Röllchen, gekrümmten Atomketten und Atom-Wellen wieder, so daß auch von innen her seine Name zu Recht besteht.

Als angenehme Pflicht betrachte ich es, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, insbesondere Herrn Prof. Dr. WITTE, für die Ermöglichung der Vervollständigung der Arbeit zu danken.

Mein Dank gilt ferner den Herren Prof. Dr. MENZER, Prof. Dr. SCHEIBE und Prof. Dr. BORCHERT für das weitherzige Benutzungsrecht des Münchener FOURIER-Synthetisators — ebenso dem Konstrukteur des Gerätes, Herrn Dr. Ing. PANNKE, für technische Beratung.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau, CARMEN KUNZE, für die Hilfsbereitschaft bei der Herstellung der z. T. schwierigen Reproduktionen.

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt

An Investigation of the Blank Areas on LAUE Photographs Round:

1. The Direct Beam, and 2. Reflections with Simple Indices

By **J. W. JEFFERY**

With 3 figures

(Received March 7, 1958)

Auszug

Die Tatsache, daß in LAUE-Aufnahmen die nähere Umgebung des Primärflecks eines parallel einer Gittergerade bestrahlten Kristalls und der niedrig-indizierbaren starken Interferenzen meist frei von Interferenzflecken bleiben, wird mittels einer einfachen geometrischen Darstellung anhand des LAUESchen reziproken Gitters (Radius der Ausbreitungskugel gleich 1) und gewichteter, radialstrahlig ausgezogener reziproker Gitter-, „Punkte“ gedeutet.

Abstract

The investigation utilises the concept of a weighted radial line in reciprocal space to represent the effect of white radiation. The inner ends of such lines lie on the normal reciprocal lattice for λ_{\min} , the short wavelength cut-off. If 2θ is the smallest deviation of a LAUE reflection from an accurately set crystal, then $\lambda_{\min}/2 \sin^2 \theta$ gives the minimum distance between lattice points along the X-ray beam. The same construction is utilised to explain the blank areas and weak reflections surrounding a LAUE reflection with simple indices.

1. The central blank area

1.1. *The case of a LAUE photograph from an accurately set crystal*

When a LAUE photograph is taken with the X-ray beam along a principal crystallographic direction a blank area occurs in the centre of the photograph. The qualitative explanation of this is given by HENRY, LIPSON and WOOSTER¹ in terms of a fixed reciprocal lattice and spheres of reflection with radii inversely proportional to the various wavelengths of the white radiation. A general quantitative

¹ N. F. M. HENRY, H. LIPSON and W. A. WOOSTER, *The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs*, London: Macmillan (1951), p. 73 and 78.

perpendicular to c . All $hk0$ radial lines lie in this plane which is tangential to the sphere, and therefore no $hk0$ reflections can arise. DE is the trace of the $hk1$ plane of the reciprocal lattice. There is no reflecting power lying between the planes OB and DE . Therefore no reflections can arise from the intersections in the cap defined by the arc DO of the sphere and the reflection with the smallest deviation which can arise is CD , corresponding to a reciprocal lattice point, D , actually lying in the sphere. Any reciprocal lattice point in this plane lying outside the circle of radius FD (such as G) will not give rise to any reflection since its radial line is weightless where it cuts the sphere, and any point inside the circle (such as H) will give rise to a reflected ray CA which is more deviated than CD and which has a longer wavelength. First, assume that a reciprocal lattice point such as D lies in the sphere. Then, since $OF = \frac{\lambda_{\min}}{c}$

$$\cos DCF = \cos 2\theta = CF/CD = \left(1 - \frac{\lambda}{c}\right)/1$$

therefore
$$c = \frac{\lambda}{1 - \cos 2\theta} = \frac{\lambda}{2 \sin^2 \theta}. \quad (1)$$

For $c = 10 \text{ \AA}$ and $\lambda_{\min} = 0.25 \text{ \AA}$, $2\theta = 12^\circ 50'$.

If no reciprocal lattice point lies in the sphere, the nearest in reflection on the photograph will arise from a reciprocal lattice point such as H . 2θ will be larger than for the limiting case considered above and the value of c derived from (1) will be too small. It is clear, therefore, that the application of (1) can only give a minimum value for c . It is of interest to get some estimate of the error which may arise. Take the case of a cubic crystal with $a = 10 \text{ \AA}$.

The distance, $\xi = FH$ is given by

$$\xi = \frac{\lambda}{a} \cdot \sqrt{h^2 + k^2} = 0.025 \cdot \sqrt{N}.$$

$$FD = \sin DCF = \sin 12^\circ 50' = 0.222.$$

$$\text{Since } \xi \leq FD$$

$$\sqrt{N} \leq .222/.025 = 8.9$$

$$\therefore N \leq 79.$$

The possible values of N in this region are 73, 74 and 80. 80 is too large. For $N = 74$, $\xi = 0.215$

$$\tan FHO = \tan \theta = FO/\xi = 0.1165$$

$$\theta = 6^\circ 39'.$$

Putting this value of θ in (1) gives

$$c' = 9.33 \text{ \AA}.$$

This is a somewhat unfavourable case, since $N = 80$ is just not taken in and the gap to $N = 74$ is above the average. However, with a smaller cell size this error of 6.5% will usually be considerably increased, as is illustrated in the examples given below.

1.2. *The case of a LAUE photograph from a randomly oriented crystal*

If the crystal described above is turned through an angle of less than 1° about the appropriate axis, the 100 reciprocal lattice point will lie in the sphere. The BRAGG angle for the corresponding reflection is given by

$$\sin \theta = \lambda/2 d_{100} = 0.25/20 = 0.0125;$$

therefore $\theta = 0^\circ 43'$ and the deviation, $2\theta = 1^\circ 26'$.

This is the minimum deviation for all possible orientations and contrasts with the minimum deviation of $12^\circ 50'$ for the same crystal accurately oriented with c along the X-ray beam. For a random orientation of the same crystal the minimum observed deviation would be unlikely to be more than two or three times the absolute minimum, since the positions giving the larger angles of deviation require one of the small number of principle crystallographic directions to be oriented within a cone of semi-vertical angle about 1° , coaxial with the X-ray beam. The probability of this occurring is much less than 1%.

1.3. *Summary*

If 2θ is the measured smallest deviation of a reflection on a LAUE photograph from a randomly oriented crystal, then $\lambda_{min}/2 \sin \theta$ gives a minimum possible value of the largest interplanar spacing in the crystal but the actual value may be several times as great.

In the case of an accurately set crystal $\lambda_{min}/2 \sin^2 \theta$ gives the minimum distance between lattice points lying along the X-ray beam. The actual value may in exceptional cases be up to twice as great, but usually not more than about 20% greater.

1.4. *Experimental test*

Three photographs (two of them printed copies) were measured and the value of c calculated from (1). The results are given in the table.

The rather large error in No. 2 is probably due partly to an error in the estimate of peak voltage on the tube and partly to the low intensity of X-rays near the minimum wavelength which arises from the character (half wave, self rectified) of the high-tension supply.

	Crystal	c [calculated from (1)] Å	c (actual) Å	Error %
1	Iron pyrites FeS_2	4.66	5.40	14
2	$\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	3.22	4.37	26
3	Corundum (Al_2O_3)	5.73	12.97	56

The reason for the large error of over 50% in the case of corundum can be understood from the following considerations.

1.41. Since the corundum lattice is rhombohedral the ξ values for the points of the first reciprocal lattice layer (Fig. 1) are given by

$$\xi^2 = a^*{}^2 \cdot N = 0.0370^2 \cdot N.$$

1.42. The radius of the circle $DF = 0.1575$

$$\therefore N \leq 15.4.$$

1.43. The first five possible values of N are 1, 4, 7, 13, 16. 16 is just too large. 13 corresponds to the reflections $\{31\bar{1}1\}$ which are weak (ASTM Index) and were either not visible in the original or lost in reproduction. For $N = 7$, $\xi = 0.1065$ and $\theta = 6^\circ 48'$. Putting this value of θ into (1) gives $c = 5.89$ Å which is within experimental error the same as that obtained from measurement of the photograph. Thus the combination of a large meshed reciprocal lattice layer, a short wavelength cut-off which just fails to take in one set of reflections and low intensity for the next set, can give rise to errors of 50% or more.

2. Qualitative explanation of the blank areas round LAUE reflections with simple indices

LAUE reflections with simple indices derive from an important reciprocal lattice direction (e. g. the cell edges or diagonals). Such a direction is common to a number of important reciprocal lattice planes, each of which gives rise to a zone of reflections on a LAUE photograph. Such zones all intersect in the common reflection with simple indices. This reflection is usually intense and is surrounded by a small blank area giving way to reflections along the zones which are generally weak

near the common reflection and gradually increase in intensity as the distance from it increases. Of course, the general effect is modified to some extent by the structure factor differences of the various reflections. A number of examples can be seen on the photograph of Fig. 2 especially at *A* although the central reflection is obscured by the beam trap

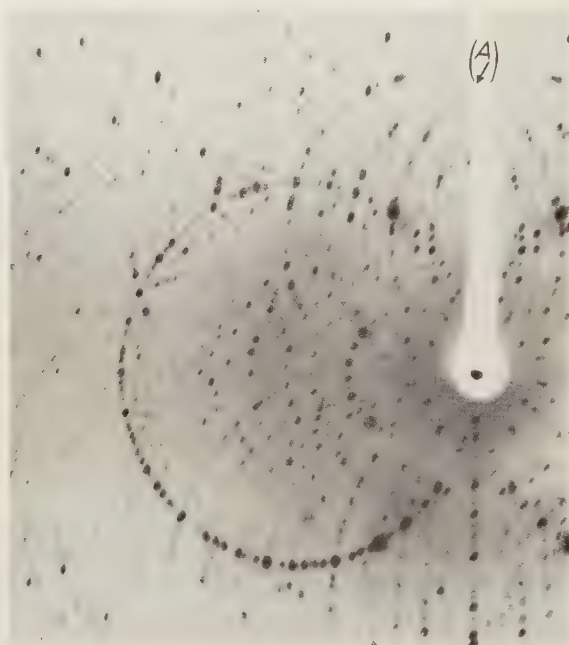


Fig. 2. Portion of a LAUE photograph of tricalcium silicate (alite form) taken with the beam in the reflection plane, perpendicular to the *c* axis. The blank areas and weak reflections round the points of intersection of several zones (such as *A*, where the heavy central reflection is just obscured by the beam trap support) and the tendency to a regular spacing of heavy reflections round the zones, are clearly visible. The blank area round the direct beam is small because the distance between lattice points along the X-ray beam is large.

support. It is as though the intensity of the surrounding reflections had been sucked in to the central one, completely draining a space immediately surrounding it. There is a simple geometrical explanation of this effect also.

For simplicity and definiteness consider an orthorhombic, near cubic crystal, with a^* in the plane of the paper, Fig. 1, and b^* upwards. OH is the reciprocal lattice line $h0h$. Consider the plane hkh , passing through OH and perpendicular to the paper. This cuts the sphere in a small circle

of reflection on OH as diameter. If the plane and small circle are rotated about OH into the plane of the paper we obtain the diagram outlined in dashed lines. The intersections of the weighted radial lines with the circle of reflection are shown at H, I, J, K etc. The zone of reflections on the photograph will be the projection of these points from C' (after rotating back to the original position) and distances between reflections on the photograph will be roughly proportional to the distances between the points H, I, J etc. The intensities of the reflections, neglecting differences in structure factors, will be roughly proportional to the weights of the radial lines at the points of intersection with the sphere, i. e. roughly proportional to the number of overlapping weighted radial lines at these points. This neglects the variation of weight along any line and particularly the fade out at the long wave length end, but is sufficient for the following qualitative explanation.

2.1. *The positions of the reflections.* The distance HI is large compared with IJ, JK etc. because it represents the projection from O of a unit cell side which is nearly perpendicular to the direction of projection, while the others are projections of cell sides which are nearly parallel to this direction. While the sides will rarely be the same length they will not normally be very different and the angle of projection will have the greater effect. Thus there is a small blank space round the central spot which is due to this simple geometrical effect, but in most cases the area is considerably enlarged by the vanishingly small intensities of the near in reflections. A symmetrical zone has been taken for illustration, but the same argument applies to any of the zones containing OH since the reciprocal lattice net necessarily consists of lines of points parallel to OH .

2.2. *The intensities of the reflections.* The reason for the intense central reflection is obvious from the diagram. Six weighted lines overlap at H . This is equivalent to saying that six orders of reflection coincide on the photograph. On the other hand the next three intersections (I, J, K) have single weight, L just double, M single, N double, nearly triple, and so on. If the reciprocal lattice net were very much smaller relative to the sphere of reflection, as it would be in practice since it corresponds to λ_{min} , the process would go much further. For example, if there were 60 lattice points along OH and the whole net were correspondingly smaller, the sequence of reflections is represented in Fig. 3. The heights of the lines represent the number of orders contributing to the reflection. The spacing of the lines is only approximately correct. The reflections would be irregularly spaced and, in

particular, reflections with many orders would have larger spaces on either side. The whole sequence would only occupy about 1 cm. along the zone on the photograph and it is clear that most of the single orders do not show up. The tendency for the reflections with many orders to become more widely separated and to stand out more from

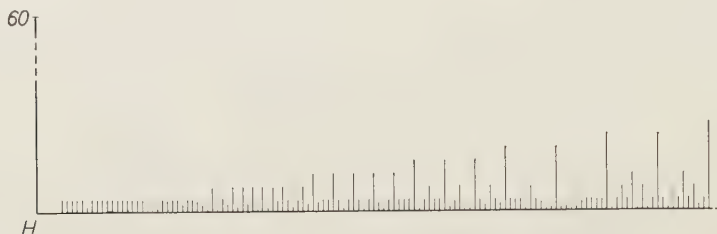


Fig. 3. Diagrammatic representation of the sequence of reflections along a LAUE zone from the central reflection, H . Going away from H , the sequence of reflections corresponds to I, J, K , etc. of Fig. 1, but with a reciprocal lattice net $1/10$ the size. The shortest lines correspond to a reflection with only one order, the lengths of the others being proportional to the number of orders in the corresponding reflections and therefore, other things being equal, to the intensities of these reflections.

reflections in between would continue to increase for some distance along the zone and accounts for the tendency towards regular spacing of strong reflections round a zone. The most intense of these strong reflections will, of course, have relatively simple indices and also lie at the intersections of a number of zones.

Although this simple picture is drastically modified in practice by the effect of differing structure factors, zone plane nets and reflection circle curvatures, and the variation of weighting along the radial lines, it nevertheless gives a qualitative explanation of many of the general features of LAUE photographs.

Birkbeck College, Crystallography Laboratory, London

A Possible Aid to the Solution of Crystal Structures

By **P. J. WHEATLEY**

With 1 figure

(Received November 19, 1957)

Auszug

Eine Methode, die unter günstigen Umständen die Trennung der inner- von den intermolekularen Vektoren der PATTERSON-Synthese gestattet, wird vorgeschlagen. Dazu sind genaue Messungen von Intensitäten erforderlich, die an Aufnahmen bei zwei sehr verschiedenen Temperaturen gewonnen und zur Eliminierung des Einflusses der Wärmebewegung auf unitäre Strukturfaktoren umgerechnet sein müssen. Es wird gezeigt, daß erhebliche Unterschiede in den analogen Strukturfaktoren beider Versuchsreihen zu erwarten sind; in den PATTERSON-Diagrammen behalten die innermolekularen Vektoren ihre Länge bei, während die Endpunkte der intermolekularen Vektoren sich bei sinkender Temperatur auf den Ursprung hin verschieben.

Abstract

A method is suggested whereby, in favourable circumstances, it may prove possible to distinguish between intra- and intermolecular vectors in a PATTERSON synthesis. Accurate intensities must be collected at two widely spaced temperatures and the effects of thermal motion removed by adjustment of the resultant structure factors to the same relative scale, e. g. by conversion to unitary structure factors. It is shown that appreciable differences between the two sets of scaled structure factors are to be expected. It is then assumed that expansion or contraction of a molecular crystal involves mainly changes in the contacts between molecules, and that the molecular dimensions remain substantially the same. On this assumption, PATTERSON maps computed for the two different temperatures show significant differences, the intramolecular peaks remaining in the same place, but the intermolecular peaks moving towards the origin as the temperature is lowered.

Introduction

The PATTERSON function (PATTERSON, 1935) is widely used in the solution of crystal structures. Various devices have been employed to facilitate the interpretation of PATTERSON maps. Sometimes the structure can be solved if a heavy atom is introduced into the molecule.

Occasionally it is necessary to resort to isomorphous replacement. Recently SUTOR (1956) has suggested an ingenious modification of the isomorphous-replacement method, which involves the replacement of an atom by nothing at all. However, the need of finding two similar molecules crystallizing in similar unit cells is an obvious drawback.

It is suggested here that the interpretation of PATTERSON maps might be assisted if intensities were obtained at two widely spaced temperatures. PATTERSON maps calculated from the intensities at the two temperatures would be very similar, but the intermolecular vectors would be of different lengths, whereas the intramolecular vectors would be the same. The method has not been tried out in practice, and it rests on a number of assumptions that will now be examined more closely.

Discussion of the assumptions

In general, crystals contract when they are cooled. The contraction is much greater for molecular crystals than for covalent or ionic crystals. Covalent or ionic bonds are much stronger than the residual bonds between saturated molecules, and it is usually assumed that the greater contraction in molecular compounds is due to the weaker forces between the molecules (EVANS, 1952). Hence it seems reasonable to suppose that, when a molecular crystal is cooled, the dimensions of the molecule will remain largely unchanged, whereas the intermolecular contacts will shorten. In other words, provided there are no changes in bond angles and no overall rotation of the molecule, the coordinates of the atoms in units of length will remain the same, whereas the fractional coordinates will change. This change in fractional coordinates has not yet been confirmed experimentally. Indeed a short letter by LONSDALE (1956) implies that the fractional coordinates of the atoms in urea and benzil remain the same over a temperature range of more than 200°C. It is difficult to see, however, how such an observation can be compatible with the known strengths of bonds within and between molecules and with the measured values of compressibilities and coefficients of thermal expansion. If the cell dimensions change with temperature, then some interatomic distances must change, and there seems no reason to suppose equal proportional changes in the lengths of bonds whose strengths are very different.

For the purpose of this discussion, then, it will be assumed that the dimensions of a molecule do not change with temperature. GILBERT and LONSDALE (1956) have pointed out that this assumption is not strictly valid since the bond lengths in diamond increase with increasing

temperature, but the increase is very small (about 0.0001 Å for 100°C rise in temperature) compared with the increases in molecular crystals. Thus the contraction observed in the unit cell as the temperature is lowered will be assumed to be due to equal fractional contraction in the intermolecular contacts. In other words, it will be assumed that the molecules maintain their geometrical configuration and that they do not rotate. The latter assumption is made for convenience. Rotation of the molecule and changes in bonds angles, which will probably occur quite frequently, will cause differences in the atomic coordinates measured in length units, as well as in the fractional coordinates. However these movements, particularly rotation, will be advantageous to the present method, provided that they are not so large as to cause polymorphic transformations in the crystal.

The magnitude of the effect

In order to discover whether the changes in structure factors would be sufficient to employ the method suggested here, some of the structure factors of benzene have been calculated at two widely spaced temperatures. Benzene has been refined accurately with measurements made at -3°C . The cell dimensions at this temperature (COX and SMITH 1954) are

$$a = 7.460, \quad b = 9.666, \quad c = 7.034 \text{ Å.}$$

The fractional coordinates of the carbon atoms (COX et al., 1957), before the correction for thermal motion (CRUICKSHANK, 1956) have been made, are

	x	y	z
C ₁	0.9492	0.1370	0.9944
C ₂	0.8713	0.0476	0.1227
C ₃	0.9216	0.9109	0.1295.

At -195°C the cell dimensions (KOŽIN, 1954) are

$$a = 7.292, \quad b = 9.471, \quad c = 6.742 \text{ Å.}$$

The fractional coordinates at this temperature were assumed to be

	x	y	z
C ₁	0.9480	0.1398	0.9941
C ₂	0.8683	0.0485	0.1280
C ₃	0.9198	0.9091	0.1351.

The space group is *Pbca*. The hydrogen atoms were included in the calculation of the *hk0* structure factors. These atoms were assumed to lie radially from the carbon atoms at a distance of 1.05 Å at both temperatures. It was found that their omission did not significantly change the PATTERSON maps, and they were not included in the calculation of the *0kl* structure factors. The calculated structure factors for the *0kl* projection are shown in Table 1. They were calculated for $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) and McWEENY scattering factors (McWEENY, 1951) were used without any modification by a temperature factor. The four planes 029, 068, 087 and 012.2 would be outside the reflecting sphere at -195°C and have been omitted from the subsequent calculations. The percentage discrepancy between the two sets of calculated structure factors is

$$R = \frac{\sum |F_o(-3^\circ\text{C}) - F_o(-195^\circ\text{C})|}{\sum |F_o|} = 9.2\% \text{ for the } hk0$$

and 12.5 % for the *0kl* structure factors. It must be remembered that this *R* factor is calculated for the atoms at rest, but it is sufficiently large to suggest that the proposed method might be feasible.

Table 1. *Calculated structure factors at -3°C and -195°C*

<i>k l</i>	$F_o(-3^\circ\text{C})$	$F_o(-195^\circ\text{C})$	<i>k l</i>	$F_o(-3^\circ\text{C})$	$F_o(-195^\circ\text{C})$	<i>k l</i>	$F_o(-3^\circ\text{C})$	$F_o(-195^\circ\text{C})$
0 2	+ 35.60	+ 29.84	4 2	- 21.52	- 19.84	8 0	- 2.08	- 2.48
0 4	- 21.20	- 19.68	4 3	- 4.32	- 4.72	8 1	- 17.12	- 17.20
0 6	+ 15.44	+ 20.80	4 4	- 11.84	- 10.40	8 2	+ 11.68	+ 11.04
0 8	+ 35.80	+ 34.72	4 5	- 1.04	- 0.24	8 3	- 14.80	- 12.48
			4 6	- 14.72	- 14.96	8 4	+ 23.60	+ 21.36
2 0	+ 45.84	+ 43.04	4 7	+ 2.80	+ 2.88	8 5	+ 16.96	+ 19.04
2 1	+ 11.52	+ 11.76	4 8	- 14.16	- 13.44	8 6	+ 10.24	+ 7.04
2 2	- 4.88	- 8.32						
2 3	+ 6.72	+ 5.76	6 0	- 14.64	- 12.96	10 0	- 11.76	- 12.48
2 4	- 27.76	- 26.72	6 1	- 16.32	- 17.28	10 1	- 7.04	- 5.84
2 5	- 2.88	- 2.96	6 2	+ 8.48	+ 11.28	10 2	- 9.76	- 11.12
2 6	- 2.08	+ 0.96	6 3	- 15.36	- 14.08	10 3	- 5.60	- 3.76
2 7	+ 2.40	+ 3.84	6 4	+ 23.92	+ 24.56	10 4	- 5.68	- 7.52
2 8	+ 13.76	+ 12.24	6 5	+ 8.96	+ 11.36	10 5	+ 8.80	+ 7.92
			6 6	+ 3.68	+ 1.68			
4 0	- 34.16	- 34.48	6 7	+ 8.16	+ 5.68	12 0	- 7.44	- 5.60
4 1	- 2.40	- 3.20				12 1	+ 6.96	+ 8.72

Application

In order to show that, in this idealized case, the method can be used to distinguish between intra- and intermolecular vectors, sharpened PATTERSON syntheses of the *hk0* and *0kl* projections have been calculated at the two temperatures. The coefficients used were the squares of the unitary structure factors. The -3°C PATTERSON map of the *0kl* projection is reproduced in Fig. 1; the positions of the intra-molecular vectors are shown by dots and the intermolecular vectors

by crosses. The -195°C map is very similar, of course, but even on a scale of $3\text{ cm.} \equiv 1\text{ \AA}$, significant differences in the positions of corresponding peaks can be seen. However, the important features can be fully interpreted only by a consideration of the figure fields. The distances of the various peaks from the origin have been calculated, when possible, and the results are shown in Table 2. It is clear from this table that parts at least of the peaks *A* and *B* can be allotted to intramolecular vectors, and parts of peaks *C*, *D* and *E* to intermolecular vectors. Even when lack of resolution leads to no specific peak maximum, similar trends can be observed on the figure fields. Thus the series of peaks lying along $z = \frac{1}{4}$ can be separated into intra- and intermolecular vectors. In fact the only peaks that cannot be assigned are the three peaks nearest $y = 0$ lying along $z = \frac{1}{2}$. A three-dimensional analysis would improve the resolution and the certainty of the assignment.

It is important to remember that the figure fields must be considered in terms of units of length. There is no systematic difference

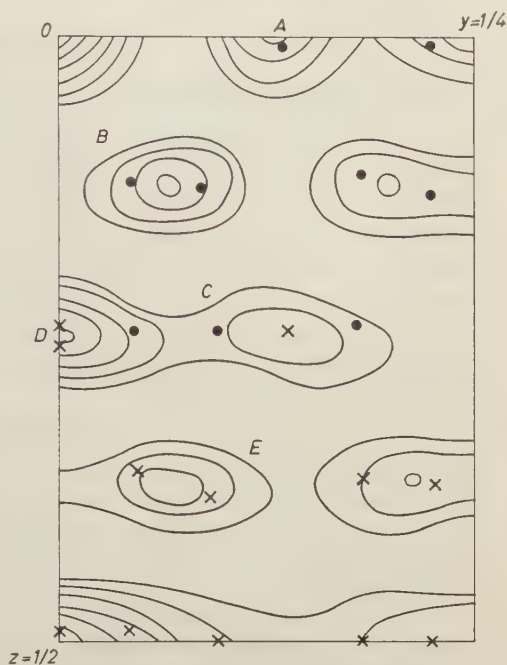


Fig. 1. The -3°C $0kl$ PATTERSON map of benzene. The scale is arbitrary. Contours are at equal intervals, except in the origin peak, and start at zero. Intramolecular vectors are marked with dots and intermolecular vectors with crosses.

Table 2. Distances of peaks from the origin of the PATTERSON projections calculated at -3°C and -195°C

Peak	-3°C	-195°C	Δ
<i>A</i>	1.239 \AA	1.230 \AA	+ 0.009 \AA
<i>B</i>	1.078	1.083	- 0.005
<i>C</i>	2.185	2.102	+ 0.083
<i>D</i>	1.744	1.657	+ 0.087
<i>E</i>	2.703	2.568	+ 0.135

between intra- and intermolecular vectors in terms of fractional coordinates. For this reason it is inconvenient to use a difference PATERSON (BUERGER, 1942) in order to isolate the two types of vectors.

Conclusion

The method outlined here is unlikely to find wide application. However there are certain examples for which a decision about the nature of a vector might help materially in solving the structure. This method might enable such a decision to be made, if the assumptions are shown to be valid. The method has the advantage that it could be used with one crystal of a single substance, and also that no heavy atoms need be present. However the method requires accurate intensities at two different temperatures, and would be inapplicable if gross structural changes took place between these temperatures.

References

- M. J. BUERGER (1942), A new FOURIER series technique for crystal structure determination. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **28**, 281–284.
- E. G. COX, D. W. J. CRUICKSHANK and J. A. S. SMITH (1957), In preparation.
- E. G. COX and J. A. S. SMITH (1954), Crystal structure of benzene at -3°C . *Nature* **173**, 75.
- D. W. J. CRUICKSHANK (1956), Errors in bond lengths due to rotational oscillations of molecules. *Acta Crystallogr.* **9**, 757–758.
- R. C. EVANS (1952), *An Introduction to Crystal Chemistry*. Cambridge University Press.
- R. E. GILBERT and K. LONSDALE (1956), Anisotropic temperature vibrations in crystals. I. Direct measurements of DEBYE factors for urea. *Acta Crystallogr.* **9**, 697–709.
- V. M. KOŽIN (1954), Kristaličeskaja struktura benzola [The crystal structure of benzene]. *Žurn. Fizič. Chim.* **28**, 566.
- K. LONSDALE (1956), The need for determination of structures at different temperatures. *Acta Crystallogr.* **9**, 202.
- R. McWEENY (1951), X-ray scattering by aggregates of bonded atoms. I. Analytical approximations in single-atom scattering. *Acta Crystallogr.* **4**, 513–519.
- A. L. PATTERSON (1935), A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Z. Kristallogr.* **90**, 517–542.
- D. J. SUTOR (1956), The isomorphous-replacement method applied to molecules containing like atoms. *Acta Crystallogr.* **9**, 969–970.

Monsanto Research S. A., Zürich

Die kristallographischen Verknüpfungen von Kupferoxydul mit dem darauf durch Reduktion entstandenen Kupfer¹

Von GÜNTER JELLINEK *

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

Abstract

On Cu crystals which are normally hemispherical, a layer of monocrystalline Cu_2O of known orientation $\frac{1}{10}$ mm thick was produced thermally. Electron diffraction showed local deviations of the orientation of Cu_2O against the Cu base up to a few degrees. The Cu_2O grows in the thinnest layer partially as a polycrystal. The smallest obtainable Cu_2O deviations were $\frac{1}{2}^\circ$.

The Cu_2O was reduced again to Cu on the surface thermally. The Cu layers were either invisibly thin and only detectable by electron diffraction, or a few thousand Å thick. On all samples electron diffraction showed a preferred orientation of the Cu, besides a part always apparently disordered. The orientations $\text{Cu}[1\bar{1}0]//\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ were predominant, but nowhere was there a completely fibrous structure detected. The testing of the Cu overgrows on the Cu_2O planes (110), (331), (111), (112) and (210) showed that several different orientations normally appeared together. There appeared especially between Cu and Cu_2O the same orientations already known from the oxidation of Cu, but more disturbed.

Auszug

Auf Kupferkristallen, die meist Halbkugelgestalt hatten, wurde durch thermische Oxydation ca. $\frac{1}{10}$ mm dickes, einkristallines Cu_2O bekannter Orientierung² erzeugt. Elektronenbeugung in Reflexion zeigte unstetige lokale Verkantungen des Oxyduls bis zu einigen Winkelgraden gegenüber der Cu-Unterlage an; das Oxydul wächst in dünnster Schicht z. T. polykristallin auf. Die geringsten erzielbaren Cu_2O -Verkantungen betrugen etwa $\frac{1}{2}^\circ$.

Durch thermische Reduktion von 1 bis 60 Sekunden Dauer wurde dieses Oxydul bei Temperaturen zwischen 290 und 770 °C mit Wasserstoff von ca. 1 bis

* Adr.: Würzburg, Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Neunerplatz 2.

¹ Gekürzte Fassung einer Dissertation, eingereicht 1956 bei der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen.

Eine Vormitteilung von G. JELLINEK, E. MENZEL und CHR. MENZEL-KOPP, Die wechselseitigen Verwachsungen von Cu und Cu_2O nach Oxydation und Reduktion, erschien in Z. Naturforsch. **10a** (1955) 802.

² E. MENZEL, Die Verwachsungen von Kupfer mit seinem Oxydul. Ann. Physik [6] **5** (1949) 163–180.

35 Torr an der Oberfläche in Kupfer zurückverwandelt. Die Kupferschichten waren entweder unsichtbar dünn und nur durch Elektronenbeugung nachzuweisen oder wenige tausend Ångström dick. Elektroneninterferenzen verrieten bei allen Präparaten neben einem stets vorhandenen ungeordneten Anteil mehr oder weniger starke Vorzugsorientierungen des feinkristallinen Reduktionskupfers. Es überwogen Orientierungen mit $\text{Cu}[1\bar{1}0]//\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$, doch konnte nirgends eine vollständige Faserstruktur festgestellt werden. Die Untersuchung des Cu-Aufwuchses auf den Cu_2O -Flächen (110), (331), (111), (112) und (210) ergab, daß meist mehrere Orientierungen nebeneinander auftraten. Es zeigten sich bevorzugt die gleichen Orientierungen zwischen Cu und Cu_2O (wenn auch mit geringerem Ordnungsgrad), die schon von der Oxydation des Kupfers her bekannt waren.

I. Problemstellung

Orientierte Kristallverwachsungen können durch Anlagerung der Gastschubstanz auf den Träger entstehen oder aber durch chemische Umwandlung des Trägermaterials (Reaktionshäute). Beim Anlagerungsprozeß verbleibt die neu zugeführte Substanz des Gastkristalls auf der äußeren Seite der Schicht. Dagegen geschieht das Wachstum der Reaktionshäute, indem Ionen durch die bereits gebildete Kontaktschicht diffundieren (GARNER und Mitarbeiter³, HAUFFE⁴). Als bedingendes Moment für die Orientierung ist in beiden Fällen schon häufig die Gitteranalogie der Verwachsungspartner in der Kontaktschicht diskutiert worden.

Von grundsätzlichem Interesse ist nun die bisher wenig untersuchte Frage, ob bei Reaktionshäuten die Vertauschung von Träger- und Gastmaterial wieder zu *orientierten* Verwachsungen führt, und welches gegebenenfalls die Verknüpfungsgesetze sind.

SCHWAB⁵ studierte die Orientierung von verschiedenen, auf einkristalliner Unterlage chemisch aufgewachsenen Schichten und faßte seine Ergebnisse in folgenden Regeln zusammen: Orientierter Aufwuchs tritt ein, wenn 1. die Anlaufschicht ein größeres Molvolumen hat als das Grundmaterial (weil dann die entstehende Schicht zusammenhängt, während im umgekehrten Fall die Schrumpfung die Bildung von kleinen Einkristallen erleichtert), 2. die beiden Gitter Ebenen aufweisen, in denen gleichartige Atome periodisch aufeinander-

³ W. E. GARNER, T. J. GRAY und F. S. STONE, The oxidation of copper and the reactions by hydrogen and carbon monoxide with copper oxide. Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **197** (1949) 294–314.

⁴ K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer 1955. Insbes. S. 419ff. und 648–654.

⁵ G. M. SCHWAB, Kristallorientierung in Anlaufschichten. Z. physik. Chem. (B) **51** (1942) 245–264.

passen, wobei 3. die Unterschiede zusammengehöriger Abstände nicht mehr als 5% betragen sollen. So fand SCHWAB z. B. orientierten Aufwuchs von AgBr auf einem Silbereinkristall, während bei einem Umkehrversuch das durch Entwickeln mit Hydrochinon oder durch Belichten auf einem AgBr-Kristall gebildete Ag polykristallin war: dies ist eine Bestätigung von Regel 1, denn Ag hat ein kleineres Molvolumen als das AgBr des Grundmaterials.

Die vorliegende Arbeit sollte als ein weiteres Beispiel hierzu die Frage entscheiden, ob die nach dem MENZELschen Verfahren² auf einer Kupfereinkristallkugel erzeugte, ca. $\frac{1}{10}$ mm dicke, orientierte Kupferoxydulschicht bei ihrer Reduktion wieder *orientiertes* Kupfer liefert. Cu_2O übernimmt von Cu die kubisch flächenzentrierte Anordnung der Metallatome, jedoch mit einer um den Faktor 1,18 größeren Gitterkonstanten. Nach der Regel von SCHWAB⁵ wäre also zu erwarten, daß Reduktionskupfer auf einem Cu_2O -Kristall unorientiert aufwächst.

Die für diese Arbeit wichtigen Ergebnisse von MENZEL^{2, 6} seien kurz angedeutet. Kupfereinkristalle in *Kugelform* bieten, makroskopisch betrachtet, *alle* am Kristall möglichen Flächen zugleich dar. Entscheidend für die Orientierung der Gastsubstanz sind aber die mikroskopischen oder submikroskopischen Begrenzungsflächen (MENZEL^{2, 6}, vgl. auch PASHLEY⁷). Die Art dieser Mikromodellierung hängt sowohl von dem Ätzmittel als auch von den Indizes der ursprünglich glatten makroskopischen Begrenzungsfläche ab. Es treten nur zwei Typen von gesetzmäßigen Verknüpfungen des thermisch erzeugten Cu_2O auf der Kupferkugel auf. Vorätzung mit Ammoniumperoxydisulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ergibt einen zusammenhängenden, *parallel* orientierten Cu_2O -Kristalliten auf der ganzen Cu-Kugel; lediglich über den Würfelpolen des Kupfers bilden sich Kristallite des anderen Orientierungstyps. Diese zweite Art der Verknüpfung tritt am ausgeprägtesten in Erscheinung nach Vorätzung des Kupfers mit Blankbeize (65%ige HNO_3 mit etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent Cl^- , etwa in Form von FeCl_3 ¹⁶): jeder der acht von Cu[100]-Zonenkreisen begrenzten Oktanten der Kupferkugel ist von einem einheitlichen, nach MENZEL^{2, 6} als „antiparallel“ bezeichneten Oxydulkristalliten bedeckt, der über Cu(111) „Zwillingsorientierung“ (Spinellgesetz) annimmt, jedoch längs des $[1\bar{1}0]$ -Zonenkreises vom Pol Cu(001) zum Pol Cu(110) zunehmend und gleichsinnig gekippt ist (Abb. 1). Dabei sind die tangential in der Oberfläche liegenden $[1\bar{1}0]$ -Ketten des Cu und des Cu_2O stets genau parallel, während die gesamte Kippung des Cu_2O zwischen Cu(001) und Cu(110) etwa 16° beträgt. Bei dieser Vorätzung findet man meist außerdem über den Cu(110)-Flächen kleinere Kristallite parallelen Cu_2O -Aufwuchses.

⁶ E. MENZEL, Das gerichtete Aufwachsen von Kupfer (I)-oxyd auf Kupfer-Einkristallkugeln. Z. anorg. allg. Chem. **256** (1948) 49–64.

⁷ D. W. PASHLEY, Orientated chemical overgrowth and surface topography. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **210** (1952) 354–376.

Wie Abb. 1 zeigt, enthält der „antiparallele“ Cu_2O -Kristallit eine Vielfalt von Orientierungen relativ zum Kupfer: längs des $\text{Cu}[1\bar{1}0]$ -Zonenkreises ändert sich die gegenseitige Lage der Elementarwürfel von Cu und Cu_2O zueinander und damit notwendigerweise das Paar der Verwachsungsebenen (siehe Tab. 1).

Da die von MENZEL^{2, 6} als „antiparallel“ bezeichnete Orientierung des Oxyduls wegen der systematischen Verkippung in Wirklichkeit eine Vielfalt von

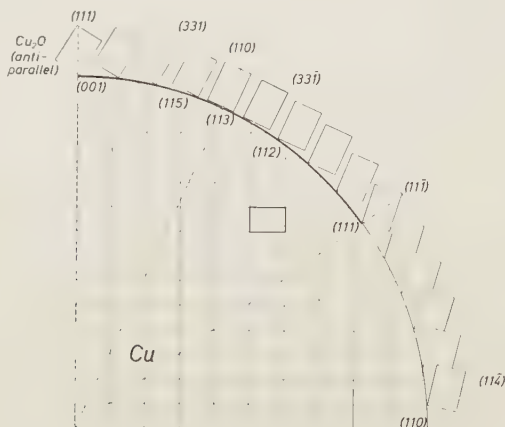


Abb. 1. „Antiparalleler“ Cu_2O -Aufwuchs auf dem $[1\bar{1}0]$ -Zonenkreis zwischen (001) und (110) eines kugelförmigen Cu-Einkristalles. Eingezeichnet sind Schnitte durch die Elementarwürfel von Cu und Cu_2O senkrecht zu $[1\bar{1}0]$ ($1 : \sqrt{2}$ — Rechtecke). Man beachte das langsame „Sich-aufrichten“ der Cu_2O -Rechtecke beim Fortschreiten von Cu (001) nach Cu (110)

Orientierungen darstellt, ist hier unterschieden zwischen der antiparallelen Orientierung des Cu_2O über Cu(111) [antiparallele (111)-Orientierung], über Cu(001) [antiparallele (001)-Orientierung] und über Cu(113) [antiparallele (113)-Orientierung].

Tabelle 1. Einige wichtige Orientierungen von Cu_2O auf Cu

parallele Ebenen		parallele Ketten		Bezeichnung
Cu	Cu_2O	Cu	Cu_2O	
(hkl)	(hkl)			
Verwachsungsebene wohl:		$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	A parallel (MENZEL ^{2, 6})
(110)	(110)			
(111)	(111)			
(001)	(111)	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	B } antiparallel C } (MENZEL ^{2, 6}) D }
(113)	(110)			
(100)	(111)	$[010]$	$[1\bar{1}0]$	(MOORE ⁸)

⁸ K. H. MOORE, Über die Struktur elektrolytisch polierter Kupferoberflächen. Ann. Physik [5] **33** (1938) 133–137.

Es entsprechen also den vier am dichtest besetzten Cu-Flächen (111), (001), (110) und (113) die von MENZEL^{2, 6} gefundenen, hier mit B, C, A und D bezeichneten Orientierungen. Die von MOORE⁸ mitgeteilte Orientierung wurde bei den von MENZEL² angegebenen Ätz- und Oxydationsmethoden nicht beobachtet.

Vorversuche von MENZEL⁹ ergaben für das durch thermische Reduktion mit Hilfe von Wasserstoff auf dem Cu₂O-Kristall erzeugte, 10 bis 100 μ dicke Cu bei der Prüfung mit Röntgen-Interferenzen nur polykristallinen Aufwuchs. Elektronen-Streifenaufnahmen ermöglichen jedoch die Untersuchung von wesentlich dünneren Schichten bis herab zu einer Dicke von wenigen Angström, und der Gedanke lag nahe, diese dünnen, mit Röntgenstrahlen nicht mehr erfaßbaren Schichten von Cu, das unter „zarten“ Bedingungen gewonnen war, auf ihre Orientierung hin zu untersuchen, weil hier die Aussicht auf geordneten Aufwuchs größer schien als bei dickeren Schichten.

II. Experimentelle Anordnung

Die verwendeten, meist zylindrischen Kupfereinkristalle (ca. 13 mm \varnothing) mit halbkugelförmig gewölbtem Ende, welche ihre Gestalt einem entsprechend geformten Graphittiegel verdankten, waren im TAMMANN-Ofen durch langsames Erstarrenlassen einer Cu-Schmelze im Vakuum oder mit CO oder besser mit H₂ als Schutzgas gezüchtet worden¹⁰. Mit der Laubsäge wurde vorsichtig ein kuppenförmiges Stück, das bequem in den Präparatsträger der Interferenzapparatur paßte, abgesägt. Das optische Glanzbild¹¹⁻¹³ von Cu nach einer vorhergehenden Ätzung mit (NH₄)₂S₂O₈ ermöglichte es, die Schnittfläche wenigstens annähernd parallel zu einer bestimmten Cu-Fläche, etwa Cu(111) oder Cu(110), zu legen, so daß der gleichindizierte Cu-Pol auf dem Scheitel der Kuppe lag.

Die Oxydation des Cu und die Reduktion des Cu₂O geschahen in einem elektrischen Röhrenofen. Für die Aufrechterhaltung eines Vakuums während der Aufheiz- und Abkühlperioden sorgte eine rotierende Ölpumpe; eine Lufteinlaßdüse ermöglichte das Einstellen definierter Luftdrucke für die Oxydationen, während für die Reduktionen Wasserstoff diente, der im Wasserersetzer (Nickelelektroden, Elektrolyt NaOH) erzeugt und mit Blaugel vorgetrocknet worden war.

⁹ Private Mitteilung.

¹⁰ A. ZADDACH, Herstellung von Kupfereinkristallen und Beurteilung ihrer Qualität. Diplomarbeit Tübingen 1953.

¹¹ W. KOSSEL, Existenzbereiche von Aufbau- und Abbauvorgängen auf der Kristallkugel. Ann. Physik. [5] **33** (1938) 651–660.

¹² W. KOSSEL, Gerichtete chemische Vorgänge (Auf- und Abbau von Kristallen). Die Chemie **56** (1943) 33–41.

¹³ G. TAMMANN und F. SARTORIUS, Ätzerscheinungen am Kupfereinkristall. Z. anorg. allg. Chem. (B) **175** (1928) 97–120.

Der Präparatsträger¹⁴ der Beugungsapparatur besaß zwei Freiheitsgrade der Drehung und zwei der Translation (darunter eine quer zum Strahl). Zur Berechnung der Kameralänge wurden Nadelspitzen verwendet, deren Schatten in den Beugungsdiagrammen auftreten¹⁵. Die benutzte Strahlspannung lag meist zwischen 60 und 70 kV.

III. Die Qualität des einkristallinen Kupfers und Oxyduls

Vor jeder Oxydation wurde die Güte der verwendeten Cu-Kristalle durch Elektroneninterferenzen geprüft. Nach mechanischer Bearbeitung wurden die Einkristalle gründlich, am besten in heißer Blankbeize, 10 bis 30 Sekunden bis zum sprudelnden Entweichen der Stickoxyde geätzt, unter fließendem Wasser abgespült und in einem KCN-Bad von Oxydresten befreit. Nach einem letzten Spülen mit destilliertem Wasser und Trocknen mit Filtrierpapier gelangte das Präparat so rasch wie möglich in das Hochvakuum der Interferenzapparatur.

Manche Cu-Beugungsaufnahmen zeigten zusätzliche *sekundäre* Reflexe von Cu_2O , bei denen ein starker Cu-Reflex als Primärstrahl für die Cu_2O -Kristallite wirkt. Diese Erscheinung ist von PASHLEY⁷ beschrieben und auch an einem geätzten Cu-Kristall beobachtet worden. Gelegentlich traten auch *primäre* Cu_2O -Reflexe auf, wie dies in einem ähnlichen Fall BIEDERMANN¹⁶ gefunden hat. Diese submikroskopischen Cu_2O -Kristallite hatten sich nach der letzten Spülung mit destilliertem Wasser bei dem nur Sekunden dauernden Trocknen in Gegenwart von Luft gebildet. Bemerkenswerterweise stimmten die Orientierungen mit den von MENZEL² an kompaktem Cu_2O gefundenen überein (vgl. ¹⁶).

Das für die Reduktion vorgesehene Kupferoxydul wurde nach dem Verfahren von MENZEL² für *parallelen* Cu_2O -Aufwuchs hergestellt, weil eine möglichst gute Orientierung dieser Anlaufsicht erwünscht war, das antiparallel orientierte Cu_2O jedoch eine systematische Verkipfung auf der Kupferkugel aufweist²; auch machte es der *parallele* Aufwuchs wesentlich leichter, bei dickeren Cu-Schichten aus der Stellung des halbkugelförmigen Kristalls im Halter der Beugungsapparatur auf den vom Elektronenstrahl streifend getroffenen Pol und somit wegen der kugelförmigen Gestalt des Objekts auch auf die Orientierung der Cu_2O -Unterlage zu schließen. — Die Oxydulschicht auf der Kupferkugel umfaßt sowohl bei vorwiegend parallelem als auch bei vorwiegend antiparallelem Aufwuchs sämtliche kristallographischen Pole mit Ausnahme des Würfelpols und seiner Umgebung (10 bis 15°).

Der bei Zimmertemperatur ungefähr 10, besser 20 Minuten lang in etwa 10%iger Ammonpersulfatlösung geätzte Cu-Kristall wurde mit destilliertem Wasser gespült, mit Filtrierpapier getrocknet und in der Halterung des Oxydationsofens bei einem Vakuum von etwa 1 Torr auf ungefähr 450°C aufgeheizt, und bei dieser Temperatur und einem Druck von ca. 20 Torr Luft wurde

¹⁴ K. EPPLER, Elektronenemissions- und Oberflächenuntersuchungen an Einkristallen bei der Gasentladung. Diplomarbeit Tübingen 1950.

¹⁵ CHR. MENZEL-KOPP und E. MENZEL, Elektronenbeugung an Kupfereinkristall-Oberflächen bei hoher Temperatur. Z. Physik **142** (1955) 245–258.

¹⁶ E. BIEDERMANN, Eine spezielle Ätzstruktur von Salpetersäure auf Kupfereinkristallen (die β -Rippung von I. Lochte-Holtgreven). Diplomarbeit Tübingen 1953.

15 Minuten lang eine Vorkeim-Schicht erzeugt (die zur Konservierung der für die Art der Cu_2O -Orientierung maßgebenden Ätzstruktur notwendig ist²). Nach weiterem Aufheizen bei ca. 1 bis 3 Torr wuchs bei etwa 950 °C bei einem Druck von 100 bis 120 Torr Luft während 3 bis 5 Minuten das Oxydul zu einer Dicke von ca. $\frac{1}{10}$ mm an. Die Probe kühlte im Vakuum von ungefähr 1 Torr auf Zimmertemperatur ab. Die Ausdehnung der antiparallelen Cu_2O -Kristallite über den Cu-Würfelpolen war von Präparat zu Präparat verschieden.

Die Gitterkonstante des Cu_2O schwankt je nach Gehalt an überschüssigen Sauerstoffionen zwischen 4,29₄ Å und dem für möglichst reines Cu_2O geltenden Wert 4,25₂ Å (NEUBURGER¹⁷, YAMAGUTI¹⁸), der nach MENZELS² Angaben gut zu dem nach seinem Verfahren hergestellten Cu_2O paßt. Das Verhältnis zur Gitterkonstante des Cu (3,607 Å) ist deshalb in guter Näherung gleich 1,18.

Die reziproke Identitätszelle des Cu_2O hat die Kantenlänge $4a^*$ und besteht aus acht raumzentrierten Würfeln mit „starken“ Gitterpunkten ungefähr einheitlicher Intensität. Diese Teilwürfel besitzen eine zusätzliche Flächenzentrierung mit „schwachen“ Gitterpunkten. Durch Umweganregung können bei geeigneter Einstrahlrichtung auch schwache kantenzentrierende Reflexe (z. B. 001) auftreten (YAMAGUTI¹⁸, MOORE⁸), die vom Strukturfaktor verboten sind. In Beugungsaufnahmen an kompaktem Cu_2O wurden Reflexe beider Arten gefunden, dagegen fehlten bei submikroskopischen Cu_2O -Kristalliten auf Cu-Präparaten (wo sie nach der Wasserspülung des Cu beim Trocknen an Luft entstanden waren) die Reflexe der *Umweganregung*, vermutlich wegen der Kleinheit der kohärent beugenden Bereiche.

Nach Ätzung mit konz. HNO_3 lieferte die Cu_2O -Schicht geschwänzte Reflexe, die nach RAETHER¹⁹ auf eine glatte, leicht wellige Oberfläche schließen lassen; Salpetersäure wirkt also auf Oxydul als Blankbeize (vgl. hierzu BIEDERMANN¹⁶). Auch nach Ätzung in ca. 10%iger KCN-Lösung während mehrerer Sekunden zeigten die LAUE-Punkte des Oxyduls eine, wenngleich meist geringere Schwänzung. Da nach MENZEL⁶ die KCN-Ätzung vorwiegend Flächen der Raumdiagonalzonen im Cu_2O -Gitter freilegt, ist anzunehmen, daß die aus dem Oxydationsofen kommende Oxydulschicht bereits eine glatte Oberfläche hatte, aber bei zu kurzer Ätzdauer von der KCN-Lösung nicht genügend aufgeraut wurde, um punktförmige Reflexe zu veranlassen.

Aus nicht völlig geklärten Gründen wuchs nach Persulfat-Vorätzung des Cu das Oxydul manchmal antiparallel auf an Stellen, wo paralleles Wachstum zu erwarten ist. Besonders häufig zeigte die Cu_2O -Schicht über Cu(111) die schon oft diskutierten Drittpunkte (z. B. RAETHER¹⁹), die entweder durch Zwillingsbildung in der Oxydulschicht zustande kommen oder darauf beruhen, daß auf Cu(111) nebeneinander parallele und antiparallele Cu_2O -Kristallite wuchsen.

¹⁷ M. C. NEUBURGER, Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Cu_2O . Z. Physik **67** (1931) 845–850.

¹⁸ T. YAMAGUTI, An investigation on oxidation of crystal surfaces with electron diffraction method, II. — Copper single crystals. Proc. Physico-Math. Soc. Japan [3] **20** (1938) 230–241.

¹⁹ H. RAETHER, Elektroneninterferenzen und ihre Anwendung. Ergebn. exakt. Naturwiss. **24** (1951) 54–141.

Elektronenbeugungsaufnahmen ließen erkennen, daß das thermisch gebildete Oxydul nie die Kristallqualität der Kupferunterlage erreichte. Besondere Versuche zeigten, daß es in dünnster Schicht (wenige hundert Ångström) z. T. polykristallin aufwächst, mit zunehmender Schichtdicke seine Orientierung verbessert und bei wenigen μ Dicke kontinuierliche Kippungen um mehrere Grad aufweist. Die nach dem MENZELSchen Verfahren² hergestellten ca. $1/10$ mm dicken Oxydulschichten hatten die beste Orientierung, erreichten aber nie die Kristallqualität der Cu-Unterlage. Während KIKUCHI-Linien und -Bänder der Kupferaufnahmen bewiesen, daß die Verkippungen der Cu-Mosaikblöcke die Größenordnung von $1/10^\circ$ nicht überschreiten, erfüllten die Reflexaufspaltungen beim darüber gewachsenen Cu_2O einen Winkelbereich bis zu 11° und nie unter $1/2^\circ$. Zum Vergleich: In den beiden von YAMAGUTI¹⁸ veröffentlichten Reflexionsaufnahmen an thermisch erzeugtem Cu_2O lassen sich Reflexaufspaltungen von 3° und $6,5^\circ$ feststellen.

Das auffällige Besserwerden der Orientierung mit zunehmender Schichtdicke ist bisher nur berichtet worden von aufgedampften Schichten (RAETHER¹⁹, RÜDIGER²⁰) und von elektrolytisch niedergeschlagenen Schichten (COCHRANE²¹, Ag auf Cu), während MEHL, McCANDLESS und RHINES²² an thermisch erzeugtem Cu_2O eine Abnahme der Kristallqualität mit zunehmender Schichtdicke beobachteten.

IV. Eigenschaften des Reduktionskupfers

Die Kupferkristalle mit der ca. $1/10$ mm dicken Cu_2O -Schicht wurden bei Vakuum von etwa 1 Torr im Ofen auf eine vorgegebene Temperatur T_R aufgeheizt; durch Einstellen eines bestimmten Druckes p_R von vorgetrocknetem H_2 während der Dauer t_R reduzierte sich die geeignet vorgeätzte Oxydulschicht an der Oberfläche zu Kupfer. Nach Abpumpen des H_2 kühlte die Probe im Vakuum von etwa 1 Torr (Reste von Wasserstoff als Schutzgas) auf 50°C ab und gelangte dann in die Beugungskamera. Das Reduktionskupfer blieb — bis auf zwei Fälle — ungeätzt. Auf ein und derselben Oxydulschicht konnten bis zu 17 Cu-Häute erzeugt und wieder weggeätzt werden.

Abb. 2 zeigt die Daten der 38 vorgenommenen Reduktionen in einem p_R - T_R -Feld; die Reduktionsdauer t_R ist durch die Länge der angehängten „Schweife“ gekennzeichnet. Für einige Reduktionen, bei denen p_R oder T_R zeitlich ein wenig schwankten, wurde ein mittlerer Wert eingetragen. T_R lag zwischen 290°C und 770°C , p_R zwischen

²⁰ O. RÜDIGER, Strukturuntersuchungen an dünnen, orientiert aufgewachsenen Metallschichten. Ann. Physik [5] **30** (1937) 505–526.

²¹ W. COCHRANE, The structure of some metallic deposits on a copper single crystal as determined by electron-diffraction. Proc. Physic. Soc. [London] **48** (1936) 723–735.

²² R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS und F. N. RHINES, Orientation of oxide films on metals. Nature **134** (1934) 1009.

1 und 35 Torr und t_R zwischen etwa 1 Sekunde und 60 Sekunden. Da eine geringe Dicke der Cu-Schicht erwünscht war, wurde versucht, die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur durch geringeren H_2 -Druck und kürzere Reduktionsdauer zu kompensieren.

Die leeren Kreise in Abb. 2 bedeuten unsichtbar dünne Schichten von Reduktionskupfer; in diesen Fällen bekundeten lediglich Elektroneninterferenzen die Anwesenheit von Cu. Mit den vorhandenen

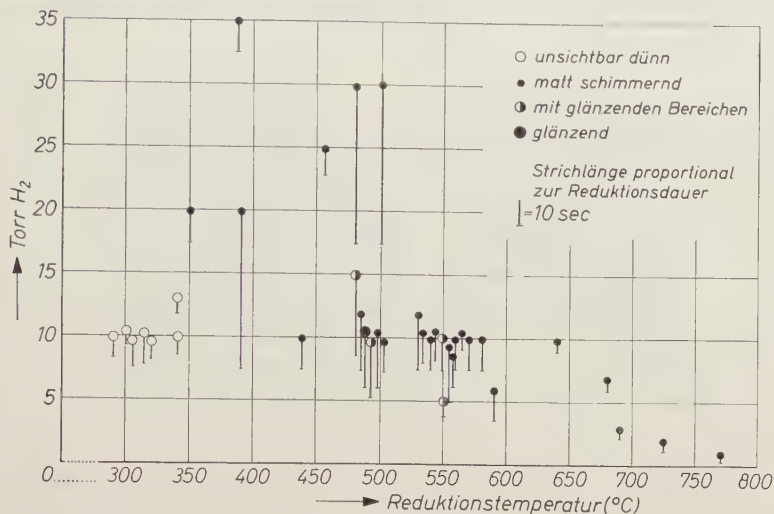


Abb. 2. Die Reduktionsbedingungen

Hilfsmitteln ließen sich solch dünne Cu-Schichten nur bei niedrigeren Temperaturen erzielen.

Die meisten Präparate hatten jedoch einen sichtbaren, matten Cu-Belag in der typischen Kupferfarbe, unter dem, je nach der Dicke der Cu-Haut, das rötliche Cu_2O mehr oder weniger deutlich hervorschimmerte (kleine ausgefüllte Kreise). Bei Beleuchtung in diffusem Licht zeigte das Reduktionskupfer die Symmetrie der Unterlage; die Dicke des Belages, der in seinem Aussehen an eine Staubschicht auf einer dunklen Holzkugel erinnerte, wechselte mit dem kristallographischen Cu_2O -Pol. Das matte Cu war durch die leiseste Berührung abwischbar.

Aus der Lösungsgeschwindigkeit von kompaktem Cu in 64%iger HNO_3 von 4000 Å/sec (BIEDERMANN¹⁶) und der optischen Durchlässigkeit ließ sich die Größenordnung der mittleren Cu-Schichtdicke bei Präparaten mit matter Cu-Bedeckung abschätzen auf wenige 1000 Å bis unter 1000 Å (je nach Präparat).

In fünf Fällen (von 38) war der Kupferüberzug auf der *ganzen* Halbkugel des Präparates oder aber auch nur auf gewissen, *nicht* durch kristallographische Symmetrie verbundenen *Teilen* der Cu_2O -Oberfläche blank und undurchsichtig, während bei denselben Proben die von *mattem* Cu bedeckten Gebiete das Oxydul hindurchschimmern ließen. Offenbar bildete das glänzende Cu eine zusammenhängende Schicht, während das matte Cu aus isolierten Keimen bestand. Die Bildung des blanken Cu scheint durch höhere Werte von Reduktionstemperatur und -druck begünstigt zu werden.

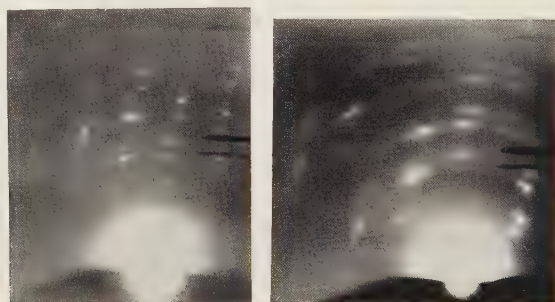


Abb. 3. Reflektogramme von Reduktionskupfer

	a	b
T_R :	555 °C	490 °C
p_R :	10 Torr	10 Torr
t_R :	5 Sekunden	20 Sekunden
Aussehen:	matte	glänzend

In einem Fall, wo sich eine besonders dicke (glänzende) Cu-Schicht gebildet hatte, erschien beim Ablösen des Kupfers mit konz. HNO_3 die dunkle Farbe der Cu_2O -Unterlage zuerst an gewissen voneinander isolierten, kristallographisch äquivalenten Stellen. Auch in den späteren Ätzstadien gab sich die Symmetrie des auf die Cu-Halbkugel aufgewachsenen Cu_2O durch die Art der Verteilung des noch nicht abgelösten Reduktionskupfers zu erkennen. Diese Beobachtung spricht ebenfalls dafür, daß das Cu über verschiedenen Cu_2O -Polen verschieden dick aufwächst.

Alle von den 38 untersuchten Präparaten zeigten in Beugungsaufnahmen neben DEBYE-SCHERRER-Ringen mehr oder weniger deutlich Vorzugsorientierungen des Cu. Typisch für viele Interferenz-aufnahmen ist Abb. 3a: neben Cu-Ringen finden sich LAUE-Punkte auf äquidistanten Geraden, die nahezu senkrecht zur Oberfläche stehen; einige Reflexe treten besonders hervor. Variation der mittleren Dicke

des Cu durch kürzere oder längere Reduktionsdauer (mit T_R und p_R konstant) änderten nichts Wesentliches an dieser Erscheinung. Das Reflektogramm Abb. 3b stammt von einer glänzenden Stelle des Reduktionskupfers: die Bögen sind (wie z. B. bei EVANS und WILMAN²³, dort Fig. 16) nach unten verbreitert, ein Zeichen für den Brechungseffekt an nahezu glatten, leicht gewellten Oberflächen (RAETHER¹⁹). Es ließ sich nicht feststellen, daß blankes Cu gegenüber mattem besser orientiert ist. Auch Reduktionskupfer, das bei höherer Temperatur (ca. 600° bis 770°C) auf der einkristallin orientierten Cu₂O-Unterlage entstanden war, gab neben Ringen ausgeprägte Bögen und Reflexe, doch nahm der diffuse Streuuntergrund im Verhältnis zu den Reflexen mit zunehmender Temperatur stark zu, wahrscheinlich wegen Bildung einer Verunreinigungsschicht.

Die bei Temperaturen oberhalb von etwa 400°C erzeugten Cu-Schichten waren so dick, daß die Cu₂O-Unterlage vom Elektronenstrahl nicht mehr erfaßt wurde.

V. Orientiertes Wachstum von Kupfer bei höheren Reduktionstemperaturen

Unter den in Tab. 2 wiedergegebenen Reduktionsbedingungen wurden die über den Cu₂O-Polen (111), (110), (112) aufgewachsenen Kupferschichten untersucht.

Tabelle 2. *Reduktionsbedingungen*

Präparat- Nummer	Cu ₂ O- Vorätzung	Reduktions-			Aussehen
		Temperatur	Druck H ₂	Dauer	
21	KCN	690°C	3 Torr	2 sec	matt
24	KCN	565°C	10 Torr	10 sec	matt
27	KCN	550°C	10 Torr	10 sec	matt
38	KCN	545°C	10 Torr	10 sec	matt

A. Wachstum über Cu₂O(111)

Eine auf einer angeschliffenen Cu(111)-Fläche gewachsene Cu₂O-Schicht ergab nach Reduktion an der Oberfläche (Präparat 24) Reflektogramme in der Art von Abb. 3a: außer DEBYE-SCHERRER-Ringen Verstärkungen auf äquidistanten „Schichtlinien“ etwa senkrecht zur Schattengrenze, die *dann* ihren geringsten gegenseitigen Abstand

²³ D. M. EVANS und H. WILMAN, Crystal growth and orientation in deposits condensed from the vapor. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 731—738.

hatten, wenn der Elektronenstrahl senkrecht zu einer in der Oberfläche liegenden Flächendiagonalkette ($[1\bar{1}0]$ -Richtung) des Cu_2O einfiel. Die Änderung des Schichtlinienabstandes mit dem Einstrahlazimut ist bekannt von Faserstruktur-Diagrammen (vgl. z. B. WILMAN²⁴, dort insbes. Fig. 7). Aus dem beobachteten Minimalabstand der Schichtlinien sowie aus der Winkelablesung am Präparatträger konnte geschlossen werden, daß es eine Würfelflächen-Diagonale war, mit der sich ein Teil der Kristallite des Reduktionskupfers parallel zueinander und parallel zu einer ebensolchen Kette der $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Unterlage ausrichtete. Allerdings war die Besetzung der Schichtlinien für eine Faserstruktur nicht genügend vollständig, d. h. die Cu-Kristallite nahmen nur diskrete Teile der azimutalen Lagen um die Faserachse ein.

Die obwaltenden Gesetzmäßigkeiten kamen besonders deutlich zum Ausdruck bei Präparat 27. Auf dem Oktaederpol des halbkugelförmigen Kupferkristalles, von dessen Kristallqualität das KIKUCHI-System Zeugnis gibt (Abb. 4a), wuchs das Oxydul antiparallel²⁵ mit Verkantungen bis zu 6° auf (Abb. 4b). Die Reflexe des Reduktionskupfers (Abb. 4c) ordneten sich auf ungleichmäßig und schwach besetzten Schichtlinien. Die Deutung gibt Abb. 4d. Die Schichtlinienreflexe lassen sich durch *zwei* diskrete Einkristallagen erklären (und nicht gemäß einer Fasertextur). Die ausgefüllten großen Kreise bilden dasselbe Muster von $\sqrt{3} : \sqrt{8}$ -Rechtecken wie die Reflexe des Kupferkristalls in Abb. 4a; sie gehören zur B-Orientierung. [Die Aufnahmen der Abb. 4b, c lassen zwar zwischen parallelem Aufwuchs (A, Tab. 1) und der Zwillingsorientierung (B), wie sie MENZEL^{2,6} als Verknüpfungsgesetz zwischen Cu und antiparallelem Cu_2O auf der $\text{Cu}(111)$ -Fläche gefunden hat, nicht unterscheiden. Aufnahmen mit etwas geänderter Einfallrichtung zeigten jedoch, daß sowohl die A- wie die B-Orientierung, als auch beide nebeneinander auftreten.] – Die ausgefüllten kleinen Kreise bilden ein Muster aus „liegenden“ zentrierten $1 : \sqrt{2}$ -Rechtecken, die Würfelflächen-Ordnungen 0.0.2n stehen etwa senkrecht zur Schattengrenze, während die horizontale $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Cu-Kristallite übereinstimmt mit der $[1\bar{1}0]$ -Richtung in der Cu_2O -Oktaederfläche: das diese Reflexe verursachende Cu war mit einer Würfelfläche derart mit der begrenzenden Cu_2O -Oktaederfläche verwachsen, daß je eine in

²⁴ H. WILMAN, The interpretation of electron-diffraction patterns from one-degree-orientation polycrystalline deposits and rotated crystals. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 782–789.

²⁵ Statt parallel; dies geht nicht aus Abb. 4b hervor, wohl aber aus Reflektogrammen, die zu benachbarten Stellungen des Präparates gehören.

der Kontaktebene liegende Würfelflächendiagonale beider Gitter parallel zueinander verlief. Somit ist die gegenseitige Stellung der Elementarwürfel von Cu und Cu_2O die gleiche wie bei dem von MENZEL^{2,6} gefundenen antiparallelen Aufwuchs von Cu_2O auf $\text{Cu}(001)$ (C-Orientierung, Tab. 1).

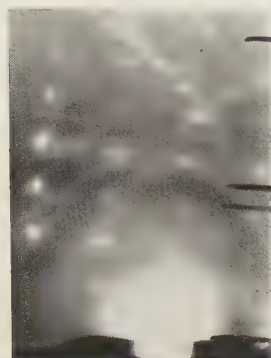


Abb. 4a

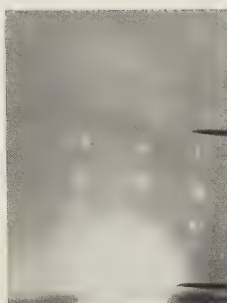


Abb. 4b

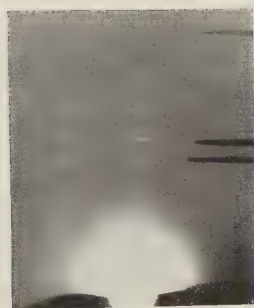


Abb. 4c

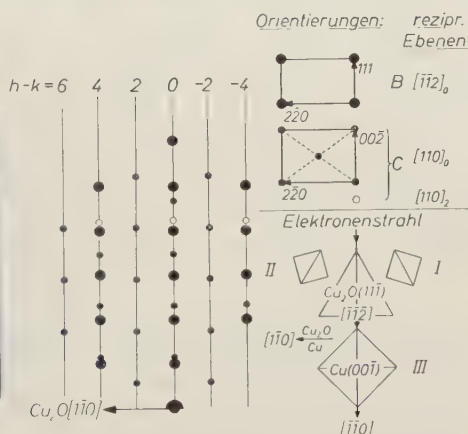


Abb. 4d

Abb. 4a bis d. Elektronenbeugung an a) einem Kupferkristall (Oktaederpol), b) darauf gewachsenem Cu_2O , c) darauf erzeugtem Reduktionskupfer; a bis c: Einstrahlrichtung längs $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ des Kupferkristalls; d) Reflexschema von c)

In Abb. 4d wurden für die Orientierungen die Buchstaben von Tab. 1 verwendet. Die drei durch leere Kreise gekennzeichneten Reflexe sind der C-Orientierung zugewiesen; sie gehören aber zur reziproken Ebene $h+k=2$, wofür in Abb. 4d die abkürzende Bezeichnung $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_2$ gewählt wurde. Entsprechend bedeuten $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_0$ die reziproke Ebene $h+k=0$ und $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_1$ die reziproke Ebene $-h-k+2l=0$.

Die Symmetrie der Cu_2O -Oktaederebene läßt drei äquivalente C-Orientierungen erwarten, die sich durch Drehung um 120° voneinander unterscheiden. Tatsächlich wird in Abb. 4c nur die in Abb. 4d durch III bezeichnete Möglichkeit (großes Quadrat) beobachtet. An anderen Stellen des gleichen Präparates und bei anderen Präparaten wurden jedoch bisweilen zugleich zwei der drei äquivalenten C-Orientierungen gefunden.

Tabelle 3. Orientierungen des Cu-Aufwuchses bei höheren Temperaturen auf dem $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Pol

(1)	(2)		(3)		(4)	(5)	(6)
Orientierung	parallele Ebenen		parallele Ketten		Winkel d. Aufwuchsfacette gegen Oberfläche	beob. an Präp. Nr.	Bemerkungen
	Cu_2O^*	Cu	Cu_2O	Cu			
A parallele Orientierung	(111)	(111)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	0°	21, 24, 27	5° bis 7° -Bögen
B antiparallele ($11\bar{1}$)-Orientierung	(111)	($11\bar{1}$)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	0°	21, 24, 27	5° bis 7° -Bögen
C antiparallele (001)-Orientierung oder (010)-Orientierung	(111)	(001) oder (010)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	0°	21, 24, 27	5° bis 7° -Bögen bei Präp. 27; bei Präp. 21, 24, wo diese Orientierung nicht sehr stark in Erscheinung tritt, punktförmige Refl.

* Zugleich vermutliche Cu_2O -Aufwuchsfacette.

Besonders Präparat 24 zeigt viele Reflexe (außer den zu den angegebenen Orientierungen gehörigen), die sich einer Faserstruktur mit Cu-Faserachse ($\text{Cu}[\bar{1}10]$ oder $\text{Cu}[\bar{1}01]$) parallel zu $\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}10]$ bzw. $\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}01]$ zuordnen lassen, jedoch erscheinen die Reflexe nicht in der für eine Cu-Faserstruktur geforderten Vollständigkeit, auch sind diese anderen Reflexe schwächer als die Mehrzahl der zu den angegebenen Orientierungen gehörigen Reflexe.

Alle drei Präparate enthalten außerdem polykristallines Kupfer.

Aus der Breite der relativ groben Blende ($0,32 \text{ mm } \varnothing$) ergibt sich die vom Elektronenstrahl getroffene Fläche des Präparates zu einigen Zehntel mm^2 . Die aus den Diagrammen des Reduktionskupfers hervorgehenden Orientierungen wurden also nicht etwa dadurch vorgetäuscht, daß eine sehr feine Elektronenstrahlsonde von einem ungeordneten Cu-Kristallithaufwerk nur einige wenige Kristallite erfaßte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß über dem Cu_2O -Oktaederpole bei starken Reduktionsbedingungen drei Orientierungen des Cu gefunden wurden, die mit MENZEL-Orientierungen² A, B und C (vgl. Tab. 1) übereinstimmen. In Tab. 3 und in den späteren Tabellen ähnlicher Art (Spalte 2) sind unter „parallele Ebenen“ diejenigen Ebenen eingetragen, die als Kontaktebenen angesehen werden, und als „vermutliche Cu_2O -Aufwuchsfacette“ ist diejenige angegeben, die eine zu ihr parallele Cu-Fläche besitzt mit *rationalen* und möglichst kleinen

Indizes, da die Orientierung sicher von der dargebotenen Cu_2O -Aufwuchsfläche abhängt.

Die Untersuchung von Reduktionskupfer Nr. 27 über einem größeren zusammenhängenden Stück des $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ -Zonenkreises auf dem halbkugelförmigen Kristall ergab, daß sich nirgends eine vollständige Fasertextur mit $\text{Cu}[1\bar{1}0]/\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ zeigte. Klare Verhältnisse gab es meist nur über den niedrig indizierten Cu_2O -Polen. — Die an sich interessierende Frage, wie Reduktionskupfer auf einer makroskopischen $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ -Fläche wächst, konnte bei der verwendeten Methode nicht beantwortet werden, da die nach den MENZELSchen Verfahren² gebildeten Oxydulschichten auf der Kupferkugel keinen Würfelpol aufweisen (vgl. S. 337).

B. Wachstum über $\text{Cu}_2\text{O}(110)$

Die Reduktionssschichten Nr. 27 und 38 lieferten über $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ im $\text{Cu}_2\text{O}[00\bar{1}]$ -Azimut Reflexe, die auf Schichtlinien angeordnet waren ähnlich wie in Abb. 3a, jedoch nicht die für eine Faserstruktur nach $\text{Cu}[1\bar{1}0]$ notwendige Vollständigkeit besaßen. Die Verhältnisse waren hier unübersichtlicher, man konnte jedoch insbesondere bei Reduktionskupfer Nr. 27 schwache Andeutungen von zwei neuen Orientierungen finden, die nicht von den Verwachsungen des Oxyduls mit Kupfer² bekannt sind.

Bei der einen, E-Orientierung genannt, liegt eine Oktaederebene des Cu so auf einer Dodekaederebene des Cu_2O , daß je eine Flächendiagonalkette beider Gitter gleiche Richtung haben. Die zweite Orientierung, für die Anzeichen vorlagen, geht aus der in Tab. 1 zitierten MOORESchen Orientierung⁸ durch Ver-

Tabelle 4. Orientierungen des Cu-Aufwuchses bei höheren Temperaturen auf dem $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ -Pol

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Orientierung	parallele Ebenen Cu_2O^* Cu	parallele Ketten Cu_2O Cu	Winkel d. Aufwuchsfacette gegen Oberfläche	beob. an Präp. Nr.	Bemerkungen
E-Typ	(110) (111) oder (110) (11 $\bar{1}$)	[1 $\bar{1}0$] [1 $\bar{1}0$] [1 $\bar{1}0$] [1 $\bar{1}0$]	0°	27	nur Beobachtung im $\text{Cu}_2\text{O}[00\bar{1}]$ -Azimut
M_1 inverse	(100) (111)	[010] [1 $\bar{1}0$]	45°	27	} **
M_2 MOORESche Orientierungen	(010) (111)	[100] [1 $\bar{1}0$]	45°	27	

* Zugleich vermutliche Cu_2O -Aufwuchsfacette.

** Existenz dieser beiden äquivalenten Orientierungen nicht völlig sicher; einwandfrei nachgewiesen sind jedoch Orientierungen, für die entweder Spalte (2) oder Spalte (3) zutrifft.

In Präparat 27 und 38 fanden sich weitere Orientierungen, bei denen $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ und $\text{Cu}[1\bar{1}0]$ parallel sind; jedoch hatte keines dieser Präparate eine Faserstruktur mit $\text{Cu}[1\bar{1}0]$ -Faserachse parallel zur $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ -Kette.

Ein Teil des Reduktionskupfers auf beiden Präparaten war unorientiert.

tauschung von Cu und Cu_2O hervor; sie soll daher „inverse Mooresche Orientierung“ (M) heißen. Man kann zeigen, daß es bei diesem Verknüpfungsgesetz nur zu den drei Cu_2O -Würfelflächen und -kanten parallele und rational indizierbare Cu-Flächen bzw. -Gittergeraden gibt. Die $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ -Fläche kommt daher bei dieser Orientierung als Verwachsungsebene nicht in Frage. — Außer der in Tab. 4 für M_1 gewählten Zuordnung $\text{Cu}_2\text{O}(100)//\text{Cu}(111)$, $\text{Cu}_2\text{O}[010]//\text{Cu}[\bar{1}\bar{1}0]$ ist auch die Zuordnung $\text{Cu}_2\text{O}(010)//\text{Cu}(\bar{1}\bar{1}0)$, $\text{Cu}_2\text{O}[100]//\text{Cu}[111]$ denkbar; für M_2 gilt Entsprechendes. Es würde dies an der gegenseitigen Stellung der Elementarwürfel von Cu und Cu_2O nichts ändern, sondern nur eine andere Aufwuchsfläche für die Cu-Kristallite bedeuten. Eine Entscheidung zwischen den beiden Deutungsmöglichkeiten war auf Grund des vorliegenden Materials nicht möglich.

C. Wachstum über $\text{Cu}_2\text{O}(112)$

In der Nähe des $\text{Cu}_2\text{O}(112)$ -Pols wurden Orientierungen gefunden, die für den Cu_2O -Oktaederpol typisch sind, d. h. das Cu wuchs wahrscheinlich auf $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Facetten, die mit der makroskopischen $\text{Cu}_2\text{O}(112)$ -Oberfläche einen relativ kleinen Winkel bilden (Tab. 5).

Tabelle 5. Orientierungen des Cu-Aufwuchses bei höheren Temperaturen auf dem $\text{Cu}_2\text{O}(112)$ -Pol

(1) Orientierung	(2) parallele Ebenen Cu_2O^* Cu	(3) parallele Ketten Cu_2O Cu	(4) Winkel d. Aufwuchs- facette gegen Oberfläche	(5) beob. an Präp. Nr.	(6) Bemerkungen
C_1 antiparallele (100)-Orientierung	(111) (100)	[01 $\bar{1}$] [01 $\bar{1}$]	19,25°	27	fast punktförmige Reflexe im Cu_2O [1 $\bar{1}0$]-Azimut, das ist etwa Cu[03 $\bar{1}$]-Azimut.
C_2 antiparallele (010)-Orientierung	(111) (010)	[$\bar{1}01$] [$\bar{1}01$]	19,25°	27	fast punktförmige Reflexe im Cu_2O [1 $\bar{1}0$]-Azimut, das ist etwa Cu[301]-Azimut.

* Zugleich vermutliche Cu_2O -Aufwuchsfacette.

Beim Präparat Nr. 27 waren Reduktionskupfer C_1 und C_2 mit ihren Würfelflächen wenige Grad gegeneinander und darum auch gegen die $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Netzebenen geneigt. Man findet außerdem eine schwache Andeutung der parallelen Orientierung sowie Cu-DEBYE-SCHERRER-Ringe.

VI. Orientiertes Wachstum von Kupfer bei niedrigeren Reduktionstemperaturen

Reduktionen bei kleineren T_R und p_R wurden zu dem Zweck ausgeführt, um so dünne Überzüge von Reduktionskupfer zu erhalten, daß bei Elektronenbeugung in Reflexion zugleich mit den Reflexen des Cu auch solche der Cu_2O -Unterlage auftreten. Auch spielte die Frage eine Rolle, ob sich die Orientierung bei Übergang zu dünnem Cu verbessert.

Nach diesen Reduktionen waren auf dem Kupferoxydul keinerlei optische Veränderungen mit bloßem Auge festzustellen.

Tabelle 6. Reduktionsbedingungen

Präparat- Nummer	Cu ₂ O- Vorätzung	Temperatur	Reduktions- Druck H ₂	Dauer	Aussehen
30	KCN	(etwa 340 °C)	10 Torr	5 sec	Reduktions- kupfer unsichtbar dünn
31		340 °C	13 Torr	4 sec	
32		320 °C	10 Torr	5 sec	
33		300 °C	10 Torr	5 sec	
36		305 °C	10 Torr	8 sec	
37		315 °C	10 Torr	10 sec	

A. Wachstum über Cu₂O(110)

Nach einer Oberflächen-Reduktion bei 340 °C wurde das Reflektogramm Abb. 5a von der (110)-Gegend des Cu₂O ([00 $\bar{1}$]-Azimut) erhalten. Die quadratisch angeordneten, geschwänzten Interferenzflecke des Oxyduls sind neben den Ringen und Bögen des Cu deutlich zu sehen. Es mußten also in die glatte Cu₂O-Oberfläche isolierte Cu-Keime eingebettet sein. Diese Deutung ist in Übereinstimmung mit dem optischen Befund, daß über der Kupferkristall-Halbkugel nur dunkelrot glänzendes Kupferoxydul, aber kein Schimmer von Reduktionskupfer bemerkbar war. — Eine geringe Drehung des Präparates brachte die Cu₂O-Reflexe zum Verschwinden (Abb. 5b). Von den vorwiegend auf Schichtlinien senkrecht zu Cu₂O[1 $\bar{1}$ 0] liegenden Cu-Reflexpunkten bilden die stärksten ein quadratisches Muster. Sie gehören zur parallelen Orientierung. Wie aus der Abb. 6a hervorgeht, erhalten die quadratischen Maschen der reziproken Ebene $l = 0$ (ausgefüllte Kreise)

$h - k = 8 \quad 6 \quad 4 \quad 2 \quad 0 \quad -2 \quad -4$

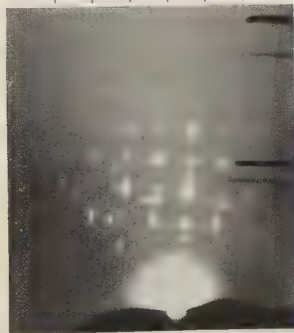


Abb. 5a

$h - k \quad 8 \quad 6 \quad 4 \quad 2 \quad 0 \quad -2 \quad -4$

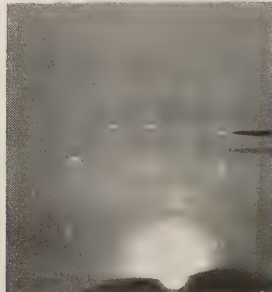


Abb. 5b

Abb. 5. Reduktionskupfer Nr. 30. 9,5° Winkelentfernung von Cu₂O (110); Cu₂O [00 $\bar{1}$]-Azimut

eine angenäherte Zentrierung durch Hineintauchen von Gitterpunkten der reziproken Ebenen $l = \pm 1$ in die EWALD-Kugel. Dadurch entstehen die kleineren Quadrate des Diagramms mit der Kantenlänge $1/2a^*$ (Abb. 5b). Ein Teil der Kristallite ist also ein wenig um die $\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung symmetrisch zur parallelen Lage verkippt (Abb. 6b).

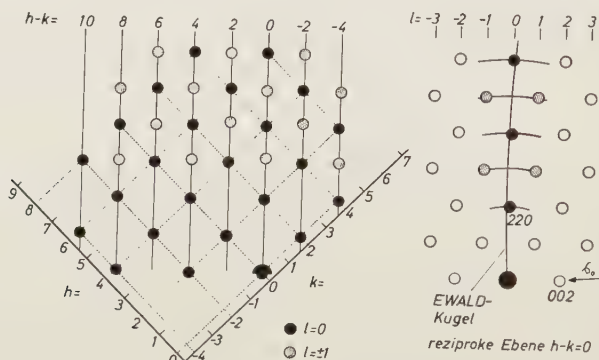


Abb. 6. Auffällige Reflexe des Reduktionskupfers in der Abb. 5b

Genauere Auskunft über die in Abb. 5a und b vorkommenden Orientierungen erhält man, wenn man bei festgehaltenem reziprokem Gitter für jede Orientierung den Schnitt der EWALDSchen Ausbreitungskugel einzeichnet (vgl. hierzu auch²⁶). (Im folgenden soll dafür das Wort „Schnittanalyse“ verwendet werden.) Man umgeht dadurch die unübersichtliche Überlagerung mehrerer reziproker Gitter. Das Verfahren hat praktische Bedeutung nur für solche Orientierungen, die durch Drehung um eine *gemeinsame*, niedrig indizierte Drehachse auseinander hervorgehen, für die die Reflexe also (bei geeigneter Einstrahlrichtung) auf Schichtlinien angeordnet sind. Abb. 7 erläutert die Methode. In jede der dicht besetzten reziproken Ebenen $H = 0, \pm 2, \dots$ läßt sich die Schnittlinie der Ausbreitungskugel einzeichnen (Abb. 7b). Drehung um die feste Achse FF' , die den Winkel $\pi/2 - \alpha$ mit der Tangentialebene an die Ausbreitungskugel im Punkt (000) (EWALD-Ebene) bildet, bedeutet Änderung der Orientierung und damit des Systems von Schnittlinien in Abb. 7b. Sind umgekehrt die Reflexe gegeben, so kann man die zugehörigen reziproken Gitterpunkte markieren und durch sie — wenigstens in günstigen Fällen — die Schnittlinien der Ausbreitungskugel legen.

Bei Anwendung dieser Methode auf Abb. 5 ergibt sich Abb. 8. Da die Achse FF' ($= \text{Cu}[\bar{1}\bar{1}0]//\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$) in der EWALD-Ebene liegt ($\pi/2 - \alpha = 0$), genügt es, die Projektion auf die Ebene $H = 0$ zu zeichnen. Die reziproken Ebenen $h - k = \pm 4n$ sind durch große und

²⁶ M. v. LAUE, Materiewellen und ihre Interferenzen. 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1948. S. 159, Abb. 58.

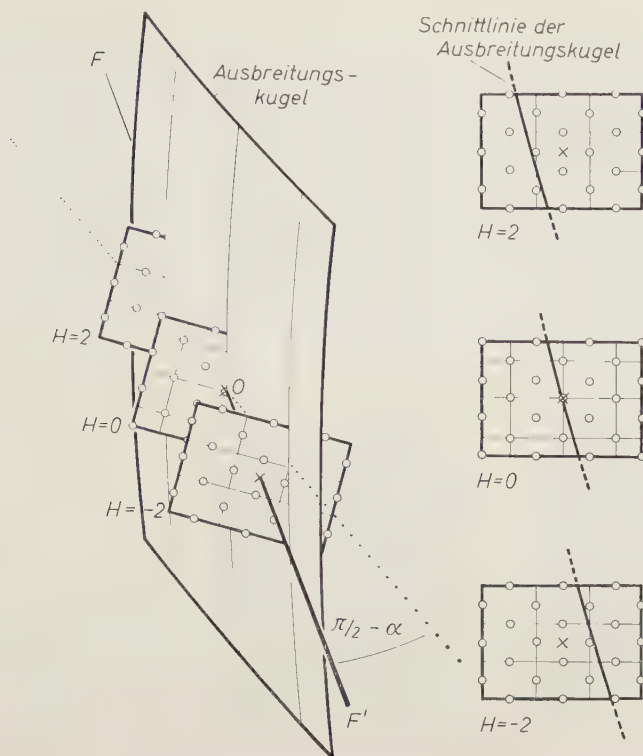


Abb. 7. Erläuterung der Schnittanalyse.
Kreuze: Durchstoßpunkte der Achse FF'

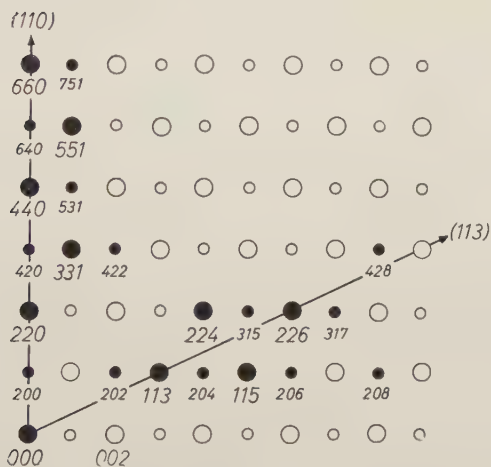
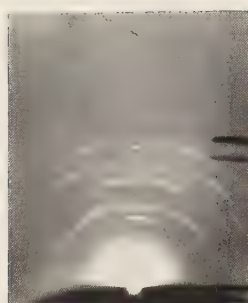


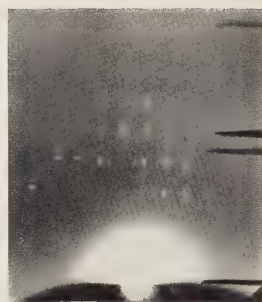
Abb. 8. Schnittanalyse zu Abb. 5b.
Die Indizierung gilt nur für $h - k = 0$ bzw. $h - k = 2$



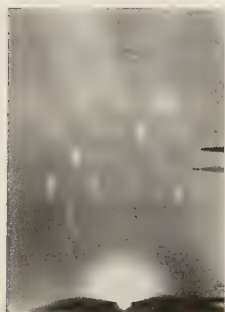
a
Nr. 32



b
Nr. 33



c
 Cu_2O unter Cu
Nr. 32 und 33



d
Nr. 36



e
Nr. 37

Abb. 9a bis e.
Reflektogramme verschiedener Reduktions-
kupfer-Präparate auf
 Cu_2O (110). Einstrahl-
richtung Cu_2O $[1\bar{1}0]$

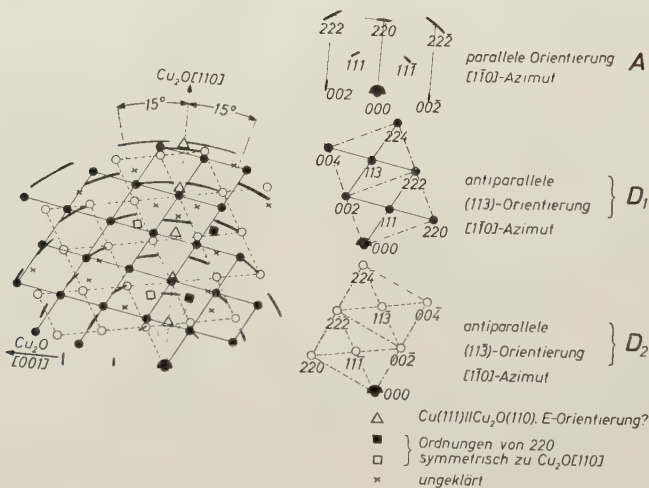


Abb. 10. Skizze zu Abb. 9e. Cu_2O -Reflexe nicht eingetragen.
Die Intensitäten sind nicht gekennzeichnet

die Ebenen $h - k = \pm 4n + 2$ durch kleine Kreise gekennzeichnet. Ausgefüllte Kreise entsprechen den gefundenen Reflexen. Diese sind so verteilt, daß man Schnitte der EWALD-Ebene vom Ursprung in Richtung auf (110) und in Richtung auf (113) legen kann. Es paßt dies zur parallelen Orientierung und zu einem Wachstumsgesetz $\text{Cu}[\bar{1}\bar{1}0]//\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$, $\text{Cu}(113)//\text{Cu}_2\text{O}(110)$.

Dieser Befund wurde voll bestätigt durch Aufnahmen an anderen Präparaten im $\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$ -Azimut. In Abb. 9a und b treten die bogenförmigen oder symmetrisch verdoppelten Reflexe des parallel orientierten Reduktionskupfers besonders hervor. Einige schwächere geschwänzte Reflexe der Cu_2O -Unterlage sind zu sehen. Das nach Abätzen des Cu entstandene Cu_2O -Diagramm Abb. 9c zeigt deutlich, daß die Bögen und „Dubletts“ des parallelen Cu nicht durch eine Desorientierung der Unterlage bedingt sein können. Bei Präparat Nr. 36 und 37 sind in den Aufnahmen Abb. 9d und e die geschwänzten Cu_2O -Reflexe und das diffuse Cu_2O -KIKUCHI-System nicht zu verkennen. Die schwachen 11° -Dubletts mit den zarten Zwischenbögen in der Aufnahme Abb. 9d (Präp. Nr. 36) und die kräftigeren, ca. 20° -Bögen²⁷ mit Verstärkungen in einem Winkelabstand von etwa 10° in der Aufnahme Abb. 9e sind ebenfalls ein Beweis für parallel orientiertes Cu mit symmetrischen Kippungen um die $\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung. Winkelausdehnung und -abstand der zur parallelen Orientierung gehörenden Bögen und Dubletts variierten von Präparat zu Präparat. An der in Abb. 9e getroffenen Stelle ist auch — im Gegensatz zu nahe benachbarten Stellen desselben Präparates — der polykristalline Cu-Anteil fast gänzlich verschwunden. Die Skizze Abb. 10, in der die Cu_2O -Reflexe nicht eingetragen sind, gibt die Deutung für das Diagramm Abb. 9e; sie gilt im wesentlichen auch für die drei anderen Präparate (Abb. 9a, b, d). Außer den starken Bögen der parallelen Orientierung treten in Abb. 9e zwei Systeme von etwas schwächeren ca. 3° -Bögen ($[\bar{1}\bar{1}0]$ -Azimut) auf, die in der Skizze Abb. 10 als ausgefüllte bzw. leere Kreise dargestellt sind. Es handelt sich um die beiden äquivalenten Orientierungen $\text{Cu}[\bar{1}\bar{1}0]//\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$, $\text{Cu}(113)[\text{bzw. Cu}(1\bar{1}\bar{3})]//\text{Cu}_2\text{O}(110)$ in Übereinstimmung mit der Schnittanalyse Abb. 8. Dieses Verknüpfungsgesetz ist identisch mit demjenigen, das MENZEL² für das Wachstum von „antiparallelem“ Cu_2O über Cu(113) [bzw. Cu(1 $\bar{1}$ $\bar{3}$)] gefunden hat (D-Orientierung, Tab. 1). — Bei allen vier Präparaten traten die Ordnungen von 111 senkrecht zur Schattengrenze auf, was zu einer E-Orientierung paßte. — Einige Reflexe in Abb. 9e (oft symmetrisch zu $\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$ gelegen) blieben in ihrer Bedeutung ungeklärt.

Aufnahmen in anderen Einstrahlrichtungen bestätigten die hier mitgeteilten Orientierungen und gaben öfters Andeutungen der Verknüpfungsgesetze *E* und *M*.

Ähnlich wie bei der parallelen Orientierung zeigen sich im $\text{Cu}_2\text{O}[\bar{1}\bar{1}0]$ -Azimut Abweichungen bei den D-Orientierungen: ihre Reflexe sind in den Abbildungen 10a ca. 20° -Bögen, 10b 6° -Dubletts mit überlagerten 11° -Bögen 10d fast punktförmig und 10e 3° -Bögen. Die Kipprichtung ist stets

²⁷ Im Vergleich zu niedrig indizierten Bögen haben höher indizierte Bögen scheinbar kleinere Winkelausdehnung, denn ihre schwachen Ausläufer verschwinden in dem bei größeren Ablenkungswinkeln stärkeren inkohärenten Streuuntergrund.

Cu $[1\bar{1}0]//\text{Cu}_2\text{O}$ $[1\bar{1}0]$. Dagegen haben die Reflexe auf den Schichtlinien bei Einstrahlung *senkrecht* zu Cu_2O $[1\bar{1}0]$ beträchtliche Schärfe (vgl. Abb. 5b). Bei den untersuchten Präparaten besaßen lediglich die parallel orientierten Kristallite noch eine zusätzliche allgemeine Desorientierung, die sich z. B. im Cu_2O $[00\bar{1}]$ -Azimut in Form von meist schwachen ca. 10° -Bögen äußerte mit einem starken, fast punktförmigen Mittelstück.

In Tab. 7 sind die auf dem Cu_2O (110)-Pol gefundenen Orientierungen des Cu zusammengestellt.

Tabelle 7. Orientierungen des Cu-Aufwuchses bei tieferen Temperaturen auf dem Cu_2O (110)-Pol

(1)	(2)		(3)		(4)	(5)	(6)
Orientierung	parallele Ebenen Cu_2O^* Cu		parallele Ketten Cu_2O Cu		Winkel d. Aufwuchsfacetten gegen Oberfläche	beob. an Präp. Nr.	Bemerkungen
A parallele Orientierung	(110)	(110)	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	0°	30–33, 36, 37	1
D ₁ antiparallele (113)-Orientierung	(110)	(113)	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	0°	30? 31? 32, 33, 36, 37	2
D ₂ antiparallele (113)-Orientierung	(110)	(113)	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	0°		
E ₁	(110)	(111)	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	0°	30–33 36, 37	3
E ₂	(110)	(111)	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	0°		
M ₁ } inverse	(100)	(111)	[010]	$[1\bar{1}0]$	45°	30, 31	4
M ₂ } MOOREsche Orientierungen	(010)	(111)	[100]	$[1\bar{1}0]$	45°		

* Zugleich vermutliche Cu_2O -Aufwuchsfacetten.

¹ ca. 10° -Bögen in allen Azimuten und ca. 10° -Dublekts im Cu_2O $[1\bar{1}0]$ -Azimut; die Winkel von Präparat zu Präparat verschieden.

² schwächere Orientierungen, im Cu_2O $[1\bar{1}0]$ -Azimut je nach Präparat fast punktförmige Reflexe oder Bögen bis ca. 20° .

³ sehr schwache Orientierungen, Gültigkeit von Spalte (3) noch nicht sicher bewiesen.

⁴ Existenz dieser beiden äquivalenten Orientierungen nicht völlig sicher; jedoch ist das Vorhandensein solcher Orientierungen, für die entweder wenigstens Spalte (2) oder wenigstens Spalte (3) gilt, erwiesen.

Auf allen untersuchten Präparaten findet man mit unterschiedlicher Häufigkeit weitere Reflexe von Orientierungen, die nicht oder nicht vollständig aufgeklärt wurden, sowie DEBYE-SCHERRER-Ringe von unorientiertem Kupfer.

Einige Präparate haben einen stärkeren Anteil von solchen Orientierungen, bei denen Cu $[1\bar{1}0]$ und $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ parallel sind, aber nirgends wurde eine vollständige Faserstruktur mit Cu $[1\bar{1}0]$ -Faserachse parallel zu $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ festgestellt.

(Unter „schwächeren Orientierungen“ sind solche verstanden, die schwach vertreten sind, also relativ schwache Reflexe oder Bögen haben.)

B. Wachstum über $\text{Cu}_2\text{O}(111)$

Untersuchungen des Wachstums von Cu auf $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ führten auf die Orientierungen A, B und C. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei höheren Reduktionstemperaturen (etwa 550°C) stellten sich jetzt, bei Reduktionstemperaturen von ca. 320°C , merkliche Abweichungen von der Mittellage ein; so traten z. B. in einem der Reflektogramme Bögen mit einer Winkelausdehnung bis zu 24° auf, während die Cu_2O -Reflexaufspaltungen nur 6 bis 8° betrugen. Einige Diagramme waren unübersichtlich und sehr reich an Bögen, die nicht alle bestimmten Orientierungen zugeordnet werden konnten. Das Ergebnis der Auswertung von sechs Aufnahmen zweier Präparate ist in Tab. 8 festgehalten.

Tabelle 8. Orientierungen des Cu-Aufwuchses bei tieferen Temperaturen auf dem $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Pol

(1) Orientierung	(2) parallele Ebenen $\text{Cu}_2\text{O}^* \text{ Cu}$	(3) parallele Ketten $\text{Cu}_2\text{O Cu}$	(4) Winkel d. Aufwuchs- facette gegen Oberfläche	(5) beob. an Präp. Nr.	(6) Bemerkungen
A parallele Orientierung	(111) (111)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	0°	30, 37	im Cu_2O [11 $\bar{2}$]-Azi- mut Bögen von 10° bis 12°.
B antiparallele (11 $\bar{1}$)-Orientierung	(111) (11 $\bar{1}$)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	0°	30, 37	im Cu_2O [11 $\bar{2}$]-Azi- mut Bögen von etwa 8° bei Präparat 37.
C ₁ antiparallele (001)-Orientierung	(111) (001)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	0°	30, 37	ca. 10°-Bögen im Cu_2O [11 $\bar{2}$]-Azimut (bei Präparat 30 auch im Cu_2O [1 $\bar{1}$ 0]- Azimut).
C ₂ antiparallele (010)-Orientierung	(111) (010)	[$\bar{1}$ 01] [$\bar{1}$ 01]	0°	30?	ca. 10°-Bögen im Cu [103]-Azimut.

* Zugleich vermutliche Cu_2O -Aufwuchsfacette.

Außerdem weitere, nur zum Teil oder nicht gedeutete Reflexe sowie Cu-Ringe.

C. Wachstum über $\text{Cu}_2\text{O}(112)$

Als repräsentatives Beispiel soll hier Abb. 11a besprochen werden. Die starken, geschwänzten Cu_2O -Reflexe (Aufspaltung etwa 1°) weisen die vom Elektronenstrahl getroffene Stelle als $\text{Cu}_2\text{O}(211)$ ([0 $\bar{1}$ 1]-Azimut) aus. Die gut sichtbaren 6°- bis 15°-Bögen des parallelen Cu sind in der erläuternden Skizze (Abb. 11c) ebenso gekennzeichnet; sie bilden genau wie die Cu_2O -Reflexe ein Muster von 70,5°-Rhomben. Auch die B-Orientierung macht sich durch (mittelstarke) Bögen bemerkbar (ebenfalls [0 $\bar{1}$ 1]-Azimut). Die wahrscheinlichen Aufwuchsflächen für das so orientierte Kupfer dürften die $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Facetten sein, die mit der makroskopischen Oberfläche einen Winkel von 19,25° bilden. Das gleiche gilt für das Cu in der schwächer vertretenen C₁- und C₃-Orientierung (Cu[0 $\bar{1}$ 1]- und Cu[$\bar{1}$ 30]-Azimut). Die Lage der Kristallite zum Strahl und zur $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Fläche ersieht man aus Abb. 11b; übrigens läßt es sich nicht entscheiden, ob Fall II oder Fall III vorliegt, da die Orientierungen C₂ und C₃ in der Aufnahme Abb. 11a dasselbe Reflexsystem ergäben.

Ein auffälliges Muster von $\frac{1}{3} : \frac{1}{8}$ -Rechtecken aus scharfen, runden Reflexen (die wohl von den punktförmigen Reflexköpfen des Cu_2O zu unterscheiden sind!) gehört zu dem Verknüpfungsgesetz $\text{Cu}_2\text{O}[011]//\text{Cu}[011]$, $\text{Cu}_2\text{O}(100)//\text{Cu}(11\bar{1})$. Daraus läßt sich ableiten, daß dann auch $\text{Cu}(100)//\text{Cu}_2\text{O}(1\bar{1}1)$ ist: Reduktionskupfer und Oxydul haben dieselbe Lagebeziehung zueinander wie Kupferkristall und „antiparalleles“

Cu_2O über dem Cu-Würfelpol. Im Gegensatz etwa zur parallelen Verwachsung gibt es bei dieser Orientierung nicht zu jeder rationalen Ebene von Cu_2O eine dazu parallele und rationale Ebene von Cu; vielmehr sind, wie eine Rechnung zeigt, $\text{Cu}_2\text{O}(011)$ und die Flächen der



Abb. 11a

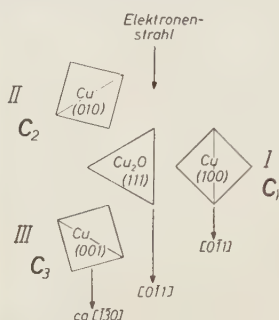


Abb. 11b

Reduktionskupfer Nr. 37 über Cu_2O (211), Cu_2O $[0\bar{1}1]$ -Azimut

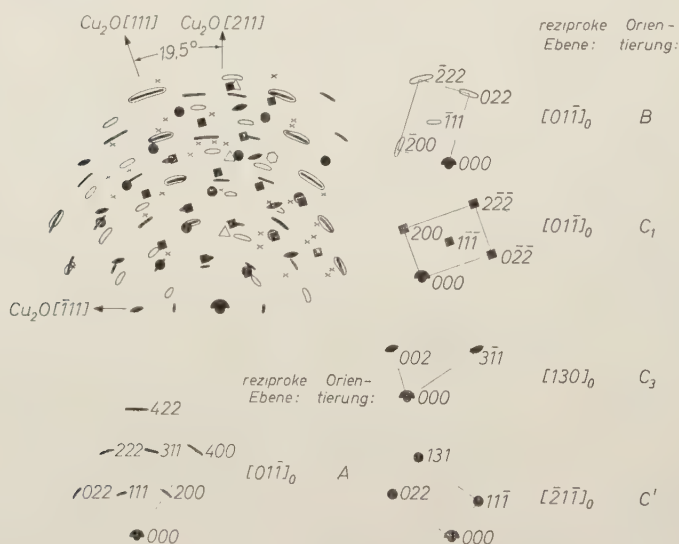


Abb. 11c. Analyse von Abb. 11a. Cu_2O -Reflexe nicht eingezeichnet; die Intensität der Reflexe ist nicht gekennzeichnet

$\text{Cu}_2\text{O}[011]$ -Zone die einzigen Ebenen mit dieser Eigenschaft. Nur sie kommen als Aufwuchsflächen in Frage. $\text{Cu}_2\text{O}(211)$ gehört nicht zu ihnen. Von den zugelassenen Flächen bildet mit der makroskopischen Oberfläche den kleinsten Winkel $\text{Cu}_2\text{O}(100)$, nämlich $35,25^\circ$. Wegen der besseren metrischen Übereinstimmung in der Kontaktfläche ist

aber eine andere niedrig indizierte Ebene, nämlich $\text{Cu}_2\text{O}(1\bar{1}1)$, als Aufwuchsfacette wahrscheinlicher. Sie ist $61,9^\circ$ gegen die makroskopische Oberfläche geneigt. — Zum Unterschied von den beiden anderen, an die $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Facette gebundenen C-Orientierungen soll diese, auf $\text{Cu}_2\text{O}(1\bar{1}1)$ bezügliche Orientierung vom C-Typ mit C' bezeichnet werden. — Eine zu C' äquivalente Orientierung würde das gleiche Punktmuster wie C' geben und mit der $\text{Cu}_2\text{O}(11\bar{1})$ -Wachstumsfläche verknüpft sein.

Bemerkenswert sind in Abb. 11a noch die Ordnungen von 220 etwa senkrecht zur Schattengrenze, zu denen jedoch keine anderen für eine plausible Orientierung passenden Reflexe gefunden werden konnten. Einige LAUE-Punkte und Bögen ließen sich nicht deuten.

Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen ist auch beim Wachstum über $\text{Cu}_2\text{O}(112)$ die Orientierung des unter „starken“ Reduktionsbedingungen entstandenen Cu besser als die des bei tieferer Temperatur erzeugten.

Tab. 9 enthält das Ergebnis der Auswertung von fünf Aufnahmen zweier Präparate.

Tabelle 9. Orientierungen des Cu-Aufwuchses bei tieferen Temperaturen auf dem $\text{Cu}_2\text{O}(112)$ -Pol

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Orientierung	parallele Ebenen Cu_2O^* Cu	parallele Ketten Cu_2O Cu	Winkel d. Aufwuchsfacette gegen Oberfläche	beob. an Präp. Nr.	Bemerkungen
A parallele Orientierung	(112) (112) oder (111) (111)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	0° bzw. $19,25^\circ$	30, 37	ca. 10° -Bögen im $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ -Azimut und auch (nur bei Präparat 37 beobachtbar) im $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}1]$ -Azimut.
B antiparallele (1 $\bar{1}$ 1)-Orientierung	(111) (1 $\bar{1}$ 1)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	$19,25^\circ$	30, 37	
C ₁ antiparallele (001)-Orientierung**	(111) (001)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	$19,25^\circ$	30, 37	4° bis 8° -Bögen im $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ -Azimut bei Präparat 30; bei Präparat 37 diese Orientierung sehr schwach.
C-Typ eine antiparallele (001)-Orientierung	(1 $\bar{1}$ 1) (001) oder (111) (001)	[110] [110]	$61,9^\circ$	30, 37	punktförmige Reflexe im $\text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$ -Azimut, d. h. im $\text{Cu}[1\bar{1}2]$ - oder $\text{Cu}[11\bar{2}]$ -Azimut.
		[110] [110]	$61,9^\circ$		

* Zugleich vermutliche Cu_2O -Aufwuchsfacette.

** Die beiden anderen zu C₁ äquivalenten Orientierungen C₂ und C₃ (eine Cu-Würfelfläche parallel zu $\text{Cu}_2\text{O}[111]$, eine Cu-Flächendiagonale parallel zu $\text{Cu}_2\text{O}[101]$ oder $[01\bar{1}]$) konnten nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden.

Außer den genannten Orientierungen Cu-Ringe von unorientiertem Kupfer, sowie Reflexe, die nicht oder nur zum Teil gedeutet werden konnten.

D. Wachstum auf anderen Cu_2O -Flächen

Die einzige Interferenzaufnahme an Cu über $\text{Cu}_2\text{O}(210)$ (Abb. 12) läßt deutlich die ca. 10° -Bögen der parallelen Orientierung erkennen; nur wenige schwache punkt förmige Cu_2O -Reflexe in der Nähe des Primärflecks sind sichtbar. — Die

schwächeren Cu-Reflexe konnten nicht gedeutet werden; sie gehören anscheinend auch nicht zu einer der bisher besprochenen Orientierungen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an weiteren Aufwuchsflächen sind in Tab.10 zusammengestellt.

Reduktionskupfer, das sich bei noch tieferer Temperatur gebildet hatte (Reduktionsbedingungen: 290°C, 10 Torr H₂, Reduktionsdauer 8 Sekunden), gab fast keine Reflexe mehr.



Abb. 12a

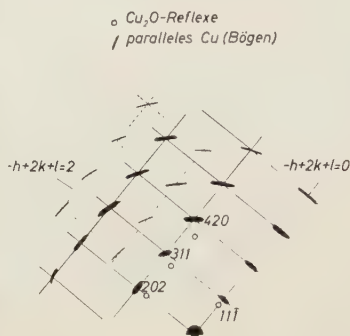


Abb. 12b

Abb. 12. Reduktionskupfer Nr. 33
über Cu₂O (210), Cu₂O [1 $\bar{1}$ 1]-Azimut

Tabelle 10. Orientierungen des Cu-Aufwuchses bei tieferen Temperaturen. Vorläufige Reduktionsergebnisse an anderen Cu₂O-Polen

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Cu ₂ O-Pol	Orientierung	parallele Ebenen Cu ₂ O ¹ Cu	parallele Ketten Cu ₂ O Cu	Winkel d. Aufwuchsfacette gegen Oberfläche	beob. an Präp. Nr.	Bemerkungen
	A parallel	(110) (110)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	13,1°	37	4
(331)	D ₁ ² antiparall. (113)-Orient.	(110) (113)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	13,1°	37	3° bis 6°-Bögen
	D ₂ ² antiparall. (113)-Orient.	(110) (113)	[1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0]	13,1°	37	3° bis 6°-Bögen
	B ? antiparall. (111)-Orient.	($\bar{1}$ 11) (111)	? ?	76,73°	37	5
(210)	A parallel	parallel ³	parallel ³		33	6
(103)	A parallel	parallel ³	parallel ³		30	7
	B ? antiparall. ($\bar{1}\bar{1}$ 1)-Orient.	(111) ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	[10 $\bar{1}$] [10 $\bar{1}$]	43,1°	30	8

¹ Zugleich vermutliche Cu₂O-Aufwuchsfacette.

² Kleine Abweichung von diesen Orientierungen möglich, aber unwahrscheinlich.

³ Bei der parallelen Orientierung sind alle Ebenen mögliche Kontaktflächen, und es sind immer gleichindizierte Ebenen und Ketten beider Gitter parallel.

⁴ Stärkste Orientierung; punktförmige Reflexe und Bögen bis 15°, Kippachse wahrscheinlich in einer Ebene senkrecht zu Cu₂O[010] gelegen.

⁵ Sehr schwache Reflexe; außerdem ungeklärte Reflexe und Cu-Ringe.

⁶ ca. 10°-Bögen im Cu₂O[1 $\bar{1}$ 1]-Azimut; außerdem schwache Cu-Ringe und schwache, ungeklärte Reflexe.

⁷ Starke Orientierung, 5°- bis 10°-Bögen.

⁸ Schwächere Orientierung, 6° bis 12°-Bögen. Regelmäßig angeordnete Zusatzreflexe. Cu-Ringe und ungeklärte Reflexe.

VII. Zusatzreflexe

In vielen Beugungsaufnahmen vornehmlich des unter *schwachen* Reduktionsbedingungen gewonnenen Kupfers wurden außerhalb der Ringe von kubischem Cu Reflexe gefunden, die offenbar nicht dem Cu_2O zuzuordnen waren.

Da aber einige der verbotenen Reflexe mit solchen des normalen Cu übereinstimmen, liegt die Vermutung nahe, es könnte sich um eine neue Cu-Modifikation handeln.

Folgende Deutungsmöglichkeiten schieden nach Prüfung als Ursache für die Zusatzreflexe aus: Kubisches Cu, Cu_2O , vom Strukturfaktor verbotene Reflexe des kubischen Cu, ein Umweganregungsmechanismus im System $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, trigonales Cu (QUARREL²⁸), hexagonales Cu (TAKAHASHI²⁹), kubisch-flächenzentriertes CuH ($a = 4,33 \text{ \AA}$)³⁰, hexagonales CuH vom Wurtzit-Typ ($a = 2,89 \text{ \AA}$, $c/a = 1,59$)³¹. Weitere Substanzen, die einen geringeren Sauerstoffgehalt als Cu_2O haben und daher in Frage kämen, sind CuH_2 ^{30, 31} und das Kupfer-suboxyd Cu_4O ³²; ihre Existenz ist fraglich, und über ihre Kristallstruktur ließ sich nichts ermitteln.

VIII. Diskussion

A. Allgemeine Bemerkungen

Die Versuchsergebnisse bestätigen die von SCHWAB⁵ aufgestellte Regel, wonach Epitaxie ein kleineres Molvolumen des chemischen Verwachsungspartners voraussetzt, nur zu einem gewissen Grade: bei allen 38 untersuchten Präparaten machten sich neben polykristallinem Reduktionskupfer schwach angedeutete bis voll ausgebildete Vorzugsorientierungen bemerkbar.

Der überwiegende Teil des orientierten Reduktionskupfers lag mit einer Flächendiagonalen parallel zu einer ebensolchen Kette des Cu_2O , wenn diese in oder nahezu parallel der Oberfläche verlief; es konnte jedoch in keinem Fall eine vollständige Faserstruktur nach dieser Richtung festgestellt werden. Insbesondere ergaben sich bei der thermischen *Reduktion* des *Kupferoxyduls* bevorzugt vier Orientierungen zwischen Cu und Cu_2O , die schon von der thermischen *Oxydation* des *Kupfers* bekannt sind (MENZEL^{2, 6}), nämlich die parallele Orientierung

²⁸ A. G. QUARREL, Structural changes during the growth of metal films. Proc. Physic. Soc. [London] **49** (1937) 279—293.

²⁹ N. TAKAHASHI, Hétérogénéité des cristaux de cuivre produits par dépôt électrolytique sur un monocristal de laiton β poli électrolytiquement. J. Chim. physique **50** (1953) 624—628.

³⁰ Strukturbericht II (1928—1932), 243 und 147.

³¹ H. REMY, Lehrbuch der anorg. Chemie. 4. und 5. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1949. Bd. 2, 385—386.

³² Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Hsg. von R. DITTLER u. a. 2. Aufl., 6, 525, Jena 1932.

und die Orientierungen des „antiparallelen“, systematisch verbogenen Cu_2O -Kristalliten über den (111)-, (001)- und (113)-Polen der vor der Oxydation blankgebeizten Kupferkristallkugel (vgl. Tab. 1). Es spielen also beim Übergang Cu_2O —Cu die gleichen Verknüpfungsgesetze eine Rolle wie beim Übergang Cu— Cu_2O , jedoch ist die Kristallqualität der Anlaufschicht auf der jeweiligen Unterlage nach der Reduktion geringer als nach der Oxydation. — Zwei weitere, mit E und M bezeichnete und noch nicht völlig gesicherte Orientierungen geringerer Beugungsintensität kommen hingegen bei den von MENZEL^{2, 6} untersuchten Verwachsungen des Kupferoxyduls auf Kupfer nicht vor. Stets lagen Kristallite mehrerer Orientierungen nebeneinander.

Bisher sind folgende Epitaxieuntersuchungen von Reaktionsschichten mit Vertauschung von Gast- und Trägerkristall bekannt geworden: SCHWAB⁵ (1942) erhielt auf Silber zwei Aufwuchsorientierungen von AgBr. Auf AgBr-Einkristallen beobachtete er nach Belichten nur polykristallines Ag, BERRY und GRIFFITH³³ dagegen fanden *geordnetes* Zerfall-Silber mit SCHWAB⁵ Orientierungen. PASHLEY⁷ entdeckte beim Wachstum von AgBr (und AgCl) auf Silber neben SCHWAB⁵ Orientierungen zahlreiche Nebenorientierungen. Seine Umkehrung des Versuches³⁴ — Zerfall von AgBr und AgCl zu Ag bei Elektronenbestrahlung — ergab im Gegensatz zu BERRY und GRIFFITH außer ungeordnetem nur solches Silber, das zwei der Nebenorientierungen³⁵ besaß. PASHLEY³⁴ fand also im Umkehrversuch Reziprozität für andere Orientierungen als BERRY und GRIFFITH³³. GOSWAMI und TREHAN³⁶ finden durch thermische Reduktion von Cu_2O bei 310°C parallel zu Cu_2O orientiertes Cu, während PIGGOTT³⁷ bei anderen Reduktionsbedingungen paralleles *und* ungeordnetes Kupfer beobachtet.

B. Orientierungen und Aufwuchsflächen

Die Art des Verknüpfungsgesetzes wird entscheidend beeinflusst durch diejenige Begrenzungsfläche des Trägerkristalls, auf der das Wachstum der Gastsubstanz beginnt. Im allgemeinen bilden diese Begrenzungsflächen eine mikroskopische oder submikroskopische Feinstruktur der makroskopischen Oberfläche, auf der somit je nach Vorbehandlung (Ätzung, Temperung usw.) verschiedene Oberflächen-

³³ C. R. BERRY and R. L. GRIFFITH, Structure and growth mechanism of photolytic silver in silver bromide. *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 219—222.

³⁴ D. W. PASHLEY, The decomposition of thin orientated silver halide layers. *Philos. Mag.* [7] **43** (1952) 1028—1041.

³⁵ Die beiden Nebenorientierungen sind angegeben bei PASHLEY⁷ Tab. 3, Zeile (5) und (9) sowie Tab. 8, Spalte (8) bis (11).

³⁶ A. GOSWAMI and Y. N. TREHAN, The thermal oxidation and reduction of a copper (110) face. *Trans. Farad. Soc.* [London] **52** (1956) 357.

³⁷ M. R. PIGGOTT, The reduction of oxide films by atomic hydrogen. *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 364—368.

modellierungen und damit verschiedene Orientierungen auftreten können. MENZEL^{2, 6} schloß auf die Oberflächenstruktur mit optischen Methoden, während PASHLEY aus der Reflexform des Grundmaterials³⁸ und aus dem Auftreten oder Fehlen von Sekundärreflexen der sehr dünnen Anlaufschicht⁷ die Indizes der submikroskopischen Begrenzungsfacetten folgerte; die letzte Methode verwendete auch LUCAS³⁹.

In dieser Arbeit wurden keine sekundären Reflexe des Reduktionskupfers bemerkt, weil anscheinend die Voraussetzungen dazu^{7, 39} nicht erfüllt waren. Die wahrscheinlichste Cu_2O -Aufwuchsfläche ergab sich jedoch aus der Forderung nach Rationalität und dichter Besetzung der Kontaktebenen; dies führte meist von selbst auf die Bedingung guter metrischer Anpassung. Es wurden bereits zwei Beispiele (S. 350 und S. 357) angeführt, in denen die makroskopische Cu_2O -Begrenzungsfläche nicht zugleich Aufwuchsfläche sein konnte, weil es nach Auskunft einer (hier nicht wiedergegebenen) Rechnung für die betreffenden Orientierungen keine rationalen Cu-Ebenen parallel zur Cu_2O -Oberfläche gab. Jedoch ließen sich niedrig indizierte, also dicht besetzte Cu_2O -Facetten angeben, für die diese Bedingung erfüllt war. — Bei den drei im Reduktionsversuch festgestellten Orientierungen B, C und D (Tab. 1) stimmen die wahrscheinlichsten Aufwuchsflächen überein mit denjenigen makroskopischen Cu_2O -Flächen, auf denen sie gefunden wurden. Denn einerseits fielen Mikro- und jeweilige Makrofläche zusammen, da strichförmige Cu_2O -Reflexe auf eine glatte (nur leicht gewellte) Oberfläche hinwiesen (RAETHER¹⁹), andererseits trat z. B. die D-Orientierung [$\text{Cu}_2\text{O}(110)/\text{Cu}(113)$] *nur* in der Gegend des $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ -Poles auf, dagegen z. B. *nicht* in der Umgebung von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, wo bei diesem Verwachsungsgesetz die schwach besetzte Ebene $\text{Cu}(\bar{1}\bar{1}8)$ Kontaktfläche sein müßte. — Die Cu-Orientierungen B, C und D sind drei verschiedene Verknüpfungsgesetze, die an ganz bestimmte, jeweils für sie charakteristische Cu_2O -Wachstumsflächen gebunden sind. Daher sind auch die mit B, C und D identischen Orientierungen des „antiparallelen“, systematisch verkippten Cu_2O beziehungsweise auf den Cu-Polen (111), (001) und (113) in Wahrheit *verschiedene* Verknüpfungsgesetze sui generis.

Für die parallele Orientierung lassen sich keine sicheren Aussagen über die Verwachsungsflächen machen. MENZEL² fand bei seinen

³⁸ D. W. PASHLEY, Asymmetrical electron diffraction effects from single crystals of silver. Proc. Phys. Soc. [London], Ser. A **64** (1951) 1113–1124.

³⁹ L. N. D. LUCAS, Orientated chemical growth on single crystals of zinc and cadmium. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **215** (1952) 162–174.

Oxydationsversuchen parallelen Cu_2O -Aufwuchs nur an Stellen, wo vor der Oxydation (110)-Flächen des Cu frei gelegen hatten.

Äquivalente Orientierungen traten auf, wo dies die Symmetrie der Unterlage forderte; so wurde z. B. auf $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ sowohl eine „antiparallele (113)-Orientierung“ als auch eine „antiparallele (11 $\bar{3}$)-Orientierung“ beobachtet.

Ganz allgemein überwogen solche Orientierungen, deren charakteristische Cu_2O -Verwachsungsflächen keine zu großen Winkel mit der makroskopischen Cu_2O -Oberfläche bildeten.

Die Bedeutung der Anpassungsmetrik für orientierten Aufwuchs ist von NEUHAUS⁴⁰ ausführlich diskutiert worden. Tab. 11 gibt die metrischen Eigenschaften der beobachteten Orientierungen wieder.

Tabelle 11. Für Epitaxie charakteristische Eigenschaften

(1)	Orientierung	A		B		C		D		E		M	
(2)	parallele ¹ Flächen	Cu_2O (110)	Cu (110)	Cu_2O (11 $\bar{1}$)	Cu (111)	Cu_2O (110)	Cu (001)	Cu_2O (110)	Cu (113)	Cu_2O (110)	Cu (111)	Cu_2O (100)	Cu (111)
(3)	parallele Ketten	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [001]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [001]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [1 $\bar{1}$ 2] [1 $\bar{1}$ 2]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [1 $\bar{1}$ 2] [1 $\bar{1}$ 2]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [1 $\bar{1}$ 2] [1 $\bar{1}$ 2]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [332]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [332]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [1 $\bar{1}$ 2]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [1 $\bar{1}$ 2]	I [1 $\bar{1}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [1 $\bar{1}$ 2]	I [010] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [1 $\bar{1}$ 2]	I [010] [1 $\bar{1}$ 0] II [001] [1 $\bar{1}$ 2]
(4)	Fehlanspassung (bez. auf Cu) in %	I 18 II 18	I 18 II 18	I 18 II 18	I 18 II 2,2 ^a	I 18 II 0,6 ^a	I 18 II -3,7	I 18 II -3,7	I 18 II -3,7	I 18 II -3,7	I 18 II -3,7	I 66,7 II -3,7	I 66,7 II -3,7
(5)	m/n	I 7/6 II 7/6	I 7/6 II 7/6	I 7/6 II 7/6	I 7/6 II 2	I 7/6 II 1/2	I 7/6 II 1	I 7/6 II 1	I 7/6 II 1	I 7/6 II 1	I 7/6 II 1	I 5/3 II 1	I 5/3 II 1
(6)	zweidimensionale „Ordnungszahl“	36	36	36	12	6	6	6	6	6	6	5	5
(7)	relative Flächen- dichte der „Fast- koinzidenz- punkte“ ⁴¹	1,00	1,00	1,63	4,9	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	16,96	16,96
(8)	Fehlanspassung des Übermusters (bezogen auf Cu_2O) in %	I -1,2 II -1,2	I -1,2 II -1,2	I -1,2 II -1,2	I -1,2 II -2,2	I -1,2 II -0,6	I -1,2 II +3,7	I -1,2 II +3,7	I -1,2 II +3,7	I -1,2 II +3,7	I -1,2 II +3,7	I -0,04 II +3,7	I -0,04 II +3,7

¹ als Cu_2O -Ebene ist die vermutete Aufwuchsfläche angegeben.

^a bezogen auf die doppelte Gittergeraden-Periode des Cu.

^b bezogen auf die halbe Gittergeraden-Periode des Cu.

^c für das Verwachsungsflächenpaar $\text{Cu}_2\text{O}(110)/\text{Cu}(110)$ der parallelen Orientierung gleich 1 gesetzt.

Für die Verknüpfungsgesetze A bis E ist in der gemeinsamen [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung das Abstandsverhältnis der Cu-Atome in den beiden Kristallbereichen gleich dem Verhältnis der Gitterkonstanten von Cu und Cu_2O , nämlich 1,18; die Fehlanspassung beträgt also 18%. In der dazu senkrechten Richtung der Kontaktfläche stellt sich die gleiche lineare Abweichung ein für die parallele Orientierung (A) und das Spinellgesetz (B). Auf die 2,2 bzw. 0,6% ige Übereinstimmung der Querabstände der [1 $\bar{1}$ 0]-Ketten bei den Orientierungen C und D hat schon MENZEL^{2, 6} hingewiesen; es sind das die Ketten dichtester Cu-Besetzung in den beiden Gittern. Die (allerdings nicht völlig gesicherte) M-Orientierung hat in Richtung I ein Übersetzungsverhältnis korrespondierender Gitterperioden, das

⁴⁰ A. NEUHAUS, Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). Fortschr. Mineralog. 29/30 (1950/51) 136–296.

mit einer Genauigkeit von mindestens 0,1% gleich $\frac{5}{3}$ ist; in Richtung II differieren die Identitätsabstände um 3,7%. Von allen theoretisch denkbaren Wachstumsgesetzen für Cu auf Cu_2O (100) hat M die günstigste metrische Anpassung. Der Symmetrie wegen wären vier äquivalente Orientierungen zu erwarten.

Alle sechs in der Tabelle angegebenen Orientierungen verursachen in der Kontaktfläche ein Übermuster von Fastkoinzidenzpunkten, denn die Perioden der übereinanderliegenden Ketten I und II in den beiden Kristallbereichen stehen zueinander in Relationen, die nahe bei 1 oder nahe bei m/n liegen mit kleinen ganzen Zahlen m und n [NEUHAUS⁴⁰, WILMAN⁴¹; Zeile (5) von Tab. 11]. Für A und B entsprechen 7 Abständen im Cu-Gitter etwa 6 Abstände im Cu_2O -Gitter ($1,18 \approx \frac{7}{6}$); das übergeordnete Muster besteht für die Orientierungen A, C und E aus einfachen Rechtecken und für B, D und M aus zentrierten Rechtecken. In Zeile (6) der Tab. 11 sind die zweidimensionalen „Ordnungszahlen“ eingetragen, d. h. das Flächenverhältnis der kleinsten Parallelogramme im Übermuster und in der Cu_2O -Kontaktenebene (bezogen auf die Positionen der Cu-Atome). Zeile (7) gibt die relative Flächendichte der Koinzidenzpunkte wieder, verglichen mit der Flächendichte des Koinzidenz-Übermusters in der Cu_2O (110)-Ebene bei der parallelen Orientierung. Aus den beiden Zeilen (6) und (7) geht hervor, daß der Kontakt in der Verwachsungsebene für die Orientierung A am geringsten ist und über die Orientierungen B, C, D, E und M monoton zunimmt. Die Flächendichte des Fastkoinzidenz-Übermusters ist nach WILMAN⁴¹ ein Maß für die Stabilität des epitaxiell aufgewachsenen Kristalls. Seltsamerweise wurde die Orientierung mit der geringsten Flächendichte der Fastkoinzidenzpunkte, nämlich die parallele Orientierung (A), am häufigsten beobachtet, während Orientierungen mit 6 bzw. 17mal so großer Flächendichte (E und M) meist nur angedeutet waren. Die Ursache liegt vielleicht in der unterschiedlichen Annäherung an die ideale Koinzidenz (Zeile 8).

Eine tiefergehende Diskussion müßte die Positionen der Sauerstoffionen in den Cu_2O (110)- und (111)-Ebenen berücksichtigen sowie den Raumbedarf und die Koordination der beteiligten Gitterbausteine. Detaillierte Aussagen über das Zustandekommen der Orientierungen müssen auf der Kenntnis des Wachstumsmechanismus beruhen. Dieser ist für Reaktionshäute, wo Ionen durch die bereits gebildete Schicht hindurchdiffundieren, komplizierter als für Schichten, die allein durch Materialtransport von außen entstehen (GARNER und Mitarbeiter³, HAUFFE⁴).

C. Desorientierungserscheinungen

Bei allen untersuchten Präparaten fand sich neben orientiertem Reduktionskupfer ein mehr oder weniger großer Teil von polykristallinem Cu. Ähnliche Erfahrungen machte PASHLEY³⁴ mit Silber, das sich aus einkristallinem AgBr bzw. AgCl bei Elektronen- bzw. UV-Bestrahlung gebildet hatte. Eine Erklärung gibt vielleicht Regel 1 von SCHWAB⁵ (vgl. S. 336), denn Cu hat ein kleineres Molumen als Cu_2O . Eine kristallographische Störung des entstandenen Cu könnte auch eintreten durch Entweichen des bei der Reduktion gebildeten H_2O , die in der Metallkunde bekannte Wasserstoffkrankheit des Kupfers (GARNER und

⁴¹ H. WILMAN, The slip, twinning, cohesion, growth and boundaries of crystals. Proc. Phys. Soc. [London], Ser. A **64** (1951) 329–350.

Mitarbeiter³, HAUFFE⁴). Die orientierten Cu-Kristallite waren vorwiegend um eine *definierte, in der Oberfläche liegende Achse*, nämlich mit Cu $[1\bar{1}0]$ parallel zu Cu_2O $[1\bar{1}0]$ gekippt. Die Größe der Kristallverkantung in Abhängigkeit von Aufwuchsbedingungen und Dicke der Schicht wurde noch nicht systematisch untersucht. Auch Cu-Präparate mit ähnlichen Wachstumsbedingungen zeigten auf ihren Diagrammen Bögen von ganz verschiedener Winkelausdehnung. — Oft traten in den Interferenzaufnahmen an extrem dünnem Cu statt Bögen Punktpaare auf, deren Intensität und Winkelabstand von Präparat zu Präparat schwanken, und die nicht durch entsprechende Desorientierungen der Unterlage bedingt sein konnten. EVANS und WILMAN⁴² erklärten solche Verkippungen um definierte Achsen, die sie bei Anlaufschichten von ZnO auf ZnS-Kristallen fanden, mit Hilfe der „Rotationsgleitung“, d. h. gleitende Drehung von dicht besetzten Berührungsflächen zweier Kristallite um die gemeinsame Normale. Diese Erscheinung soll in Fällen orientierten Aufwuchses an eine relativ große Fehlanpassung in der Kontaktfläche geknüpft sein. PASHLEY⁷ konnte jedoch Drehungen von Silberbromid-Kristallen auf Silber um definierte Achsen und zum Teil definierte Drehwinkel nicht mit Hilfe der Rotationsgleitung erklären, denn der relative Anpassungsfehler betrug weniger als ein Promille. — Auch die bei der D-Orientierung auftretenden Bögen lassen sich wahrscheinlich nicht mit Hilfe der Rotationsgleitung deuten, da die Anpassung in der entscheidenden Richtung gut ist. Eine befriedigende Erklärung konnte nicht gefunden werden. — Bemerkenswerterweise treten auch Bögen auf in den Interferenzaufnahmen von *dünnen* orientierten Cu_2O -Schichten auf Kupferkristallen.

Diese Arbeit wurde durchgeführt am Physikalischen Institut der Universität Tübingen, dessen Leitung Herr Prof. Dr. W. KOSSEL † inne hatte; sie entstand auf Anregung von Herrn Dr. E. MENZEL; ihm und seiner Gattin danke ich für stete Förderung.

⁴² D. M. EVANS und H. WILMAN, Epitaxial strain and disorientation in crystals growing on single-crystal substrates. Proc. Physic. Soc. [London], Ser. A **63** (1950) 298–299.

Bemerkungen zur Epitaxie von Kupfer mit seinem Oxydul*

Von GÜNTER JELLINEK

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

Abstract

Cu_2O , which is produced thermally by MENZEL's method on a spherical copper crystal treated with 65% HNO_3 plus a little FeCl_3 , shows good metrical adaptation besides on the copper planes (001), (113) and (111) also on numerous other planes.

Auszug

Thermisch gewachsenenes Cu_2O , das sich nach dem Verfahren von MENZEL¹ auf einer mit Blankbeize (65% HNO_3 + wenig FeCl_3) vorbehandelten Kupferkristallkugel gebildet hat, besitzt außer über den Cu-Flächenpolen (001), (113) und (111) auch auf zahlreichen anderen Flächen gute metrische Anpassung.

Bei der thermischen Oxydation von Kupferkristallkugeln fand MENZEL unter bestimmten Wachstumsbedingungen¹ auf jedem Oktanten der Kupferkugel einen orientierten, optisch einheitlichen sogenannten „antiparallelen“ Cu_2O -Kristalliten, dessen hier interessierende kristallographische Eigenschaften in ² noch einmal kurz beschrieben worden sind (dort S. 337, Abb. 1 und Tab. 1). — Im folgenden wird die Annahme gemacht, daß ein beliebiger $\text{Cu}(hkl)$ -Pol auch von einer (hkl) -Netzebene begrenzt wird. Diese Voraussetzung dürfte im wesentlichen zutreffen, da die dem antiparallelen Oxydulwachstum vorausgehende Blankbeize die Oberfläche der Kupferkugel gut glättet.

Vergleicht man die Abstände der mit Cu-Atomen besetzten $[\bar{1}10]$ -Ketten des Cu_2O -Gitters mit den entsprechenden Abständen

* Teil einer Dissertation, eingereicht 1956 bei der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen.

¹ E. MENZEL, Die Verwachsungen von Kupfer mit seinem Oxydul. Ann. Physik [6] 5 (1949) 163–180.

² G. JELLINEK, Die kristallographischen Verknüpfungen von Kupferoxydul mit dem darauf durch Reduktion entstandenen Kupfer. Z. Kristallogr. 110 (1958) 335–366.

im Cu-Gitter, so erhält man folgenden Befund: Zusätzlich zu den von MENZEL¹ bereits besprochenen Flächenpaaren Cu(001)//Cu₂O(111) und Cu(113)//Cu₂O(110) liegen beim „antiparallelen“ Cu₂O-Aufwuchs auf der Kupferkugel meist gerade solche Flächen der [110]-Zone beider Gitter übereinander, bei denen diese Kettenabstände optimal oder fast optimal zueinander passen. Die Abweichungen betragen oft weniger als 1%. Dies ist das Ergebnis einer Rechnung, welche die 43 am dichtest besetzten Flächen der Cu[110]-Zone [bis (11·11·1)] berücksichtigt. Als Grundlage für diese Überlegung dient die Zuordnung zwischen Cu-Pol und darauf gewachsenem antiparallelem Cu₂O, wie sie aus der von MENZEL¹ veröffentlichten Kurve (dort Abb. 11) hervorgeht. Es scheinen also auch höher indizierte Cu-Flächen für den geordneten antiparallelen Cu₂O-Aufwuchs eine Rolle zu spielen. So differieren die Abstände der [110]-Ketten z. B. bei den Flächenpaaren Cu(115)//Cu₂O(331) und Cu(117)//Cu₂O(221) um -1,1 bzw. -0,9%, bezogen auf das Cu-Gitter. Abb. 1 veranschaulicht den antiparallelen Cu₂O-Aufwuchs über dem Sektor der Cu[110]-Zone zwischen Cu(001) und Cu(113). Eingezeichnet sind die Durchstoßpunkte der mit Cu-Atomen besetzten [110]-Ketten von Cu und Cu₂O sowie die Umrisse einiger Elementarwürfel von Cu und Cu₂O. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Durchstoßpunkte analoger Ketten *übereinander* gelegt, es wurde also keine simultane Cu-Cu₂O-Fläche angenommen. Beim schrägen Betrachten von der Seite erkennt man die systematische Verkipfung des Cu₂O-Kristallbereichs, die über dem Sektor der Cu[110]-Zone zwischen (001) und (113) fast 10° beträgt.

Eine hier nicht wiedergegebene Rechnung zeigt, daß ein ungestörtes Fortwachsen des B-orientierten³ Cu₂O vom Cu(111)-Pol aus eine geringere Zahl von Koinzidenzmöglichkeiten auf dem Cu[110]-Zonenkreis ergibt, als sie der tatsächlich beobachtete systematisch verbogene Cu₂O-Kristallit besitzt. Auch wäre die Übereinstimmung nie besser als 18%. Ebenso ergäbe ein ungestörtes Fortwachsen eines Cu₂O-Kristalliten in C- bzw. D-Stellung³ von Cu(001) bzw. Cu(113) aus eine wesentlich geringere Zahl von guten metrischen Anpassungsmöglichkeiten auf dem Cu[110]-Zonenkreisstück zwischen Cu(001) und Cu(110), als sie der wirkliche, verkantete Cu₂O-Kristallit aufweist.

Der antiparallele Cu₂O-Aufwuchs auf der blankgebeizten Kupferkristallkugel scheint das Prinzip zu befolgen, an möglichst vielen Stellen der Cu-Oberfläche „Verankerungspunkte“ mit wenn nicht

³ Zur Bezeichnungsweise vgl. ².

bester, dann doch so guter metrischer Anpassung zu haben, wie dies mit der Bildung nur eines einzigen Cu_2O -Kristalliten verträglich ist, wenn dabei auch eine systematische Gitterverbiegung in Kauf genommen werden muß. Die nur durch eine geringe Drehung auseinander hervorgehenden Orientierungen B, C und D, die beziehungsweise über den Cu-Polen (111), (001) und (113) auftreten, spielen dabei die Rolle der Hauptorientierungen; auf dazwischenliegenden Teilen des

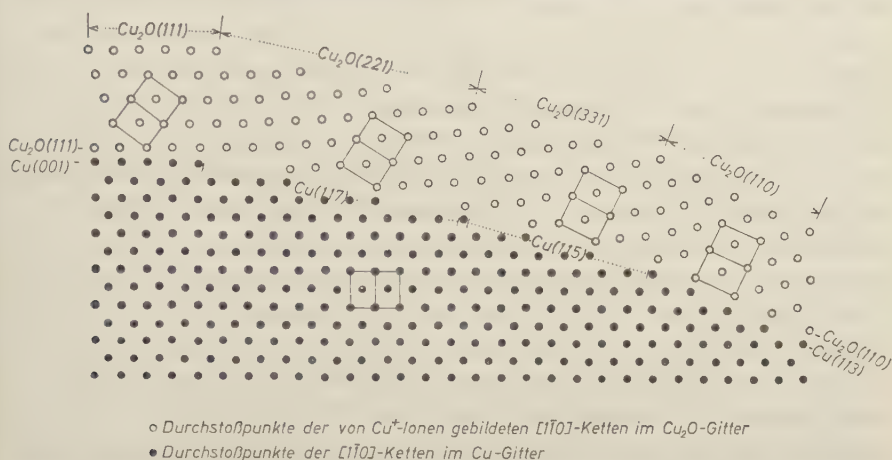


Abb. 1. Koinzidenzen der Abstände der $[1\bar{1}0]$ -Ketten von Cu und „antiparallelen“ Cu_2O auf einem zusammenhängenden Stück der Cu-Einkristallkugel

Cu $[1\bar{1}0]$ -Zonenkreises, z. B. auf Cu(115) und Cu(117), stellen sich „Kompromiß“-Orientierungen ein, die „zwischen“ den Orientierungen C über Cu(001) und D über Cu(113) liegen, gleichzeitig aber trotzdem nur geringe lineare Abweichung zur Unterlage besitzen, wenn auch die Aufwuchsflächen Cu(115) und Cu(117) höher indiziert sind. Vorläufige Versuche weisen darauf hin, daß sich dieses Verwachsungsprinzip nach anfänglicher Desorientierung erst bei dickeren Cu_2O -Schichten durchsetzt.

Das metrische Aufeinanderpassen der Cu- und Cu_2O -Gitterbereiche in mehreren, die Kippachse (hier Cu $[1\bar{1}0]$ // Cu_2O $[1\bar{1}0]$) enthaltenden schwach besetzten Kontaktebenen mit Koinzidenzpunkten entspricht ganz den von WILMAN⁴ (dort Fig. 4) geschaffenen Vorstellungen über den Zusammenhalt von seitlich anliegenden Kristalliten, wonach es z. B. für Kristallite des gleichen Materials ver-

⁴ H. WILMAN, The slip, twinning, cohesion, growth and boundaries of crystals. Proc. Phys. Soc. [London] A **64** (1951) 329–350.

schiedene, diskrete Kippwinkel um eine gemeinsame, dicht besetzte Gittergerade gibt, die in der jeweiligen Kontaktebene („Korngrenze“) liegt (vgl. Abb. 1).

Den Cu_2O -Orientierungen außerhalb der ausgezeichneten Cu-Pole (111), (001) und (113) kommt nach dieser Annahme nur untergeordnete Bedeutung zu. Sie sollen einen stetigen Übergang zwischen den Hauptorientierungen auf den drei genannten Cu-Flächen herstellen. Aber auch auf einem nicht *kugelförmigen* Kupferkristall mit einer angeschliffenen ebenen und blankgebeizten Fläche höherer Indizierung, z. B. Cu(115), ist das Zustandekommen einer solchen Hilfsorientierung verständlich. Man kann sich nämlich auch eine atomar glatte (115)-Fläche aus Stufen von (001)- und (113)-Ebenestücken begrenzt denken (vgl. Abb. 1). Ein Teil der Cu_2O -Keime wird daher mit der C-, ein anderer mit der D-Orientierung aufwachsen. Auf Cu(117), wo die (001)-Stufenflächen größer sind, ist ein häufigeres Auftreten von Cu_2O -Keimen in C-Stellung zu erwarten, so daß beim Weiterwachsen eine Orientierung resultiert, die mehr Ähnlichkeit mit C als mit D hat.

Auf dem Cu $[\bar{1}10]$ -Zonenkreisstück gibt es in der Nähe von Cu(001) mehr metrische Anpassungsmöglichkeiten für Cu_2O als in der Nähe von Cu(110). Das mag der Grund sein, warum in der Cu(110)-Gegend auch nach Blankbeize des Cu viel seltener *antiparalleles* Cu_2O aufwächst als in der Cu(001)-Gegend.

Formal ergibt sich dieselbe Anpassungsmetrik des antiparallelen Cu_2O in der Kontaktfläche, wenn man über jeder Ebene Cu(hkl) das darauf aufgewachsene $\text{Cu}_2\text{O}(HKL)$ ersetzt durch Cu_2O in $[HKL]$ -Zwillingsstellung (180° -Drehung um die Flächennormale). Es würde dann also z. B. statt Cu(117)// Cu_2O (221), Cu $[\bar{1}10]$ // Cu_2O $[\bar{1}10]$ gelten: Cu(117)// Cu_2O (221), Cu $[\bar{1}10]$ // Cu_2O $[\bar{1}10]$. Dann müßten aber — wie eine nähere Überlegung zeigt — wegen Platzmangels der Gitterbausteine in Richtung senkrecht zur Grenzschicht gewisse Gitterstörungen auftreten. Mit aus diesem Grund können nicht beliebig hoch indizierte Flächen Cu(hkl)// $\text{Cu}_2\text{O}(HKL)$ für die Epitaxie eine Rolle spielen.

Oben wurde das Verwachsungsprinzip des „antiparallelen“ Cu_2O erwähnt: bestmögliche metrische Anpassung an die Cu(hkl)-Unterlage, sofern dies mit der Nebenbedingung verträglich ist, daß sich bei Übergang zu einer benachbarten Cu($h'k'l'$)-Fläche das Verknüpfungsgesetz *stetig* ändert. Dies führt zu einer merkwürdigen Konsequenz: Die Aufwuchsfläche des „antiparallelen“ Cu_2O hängt zwar eindeutig

von den Indizes der Cu-Unterlage ab, aber die Indizes der Cu-Unterlage sind in dem in ² (dort Abb. 1) dick ausgezogenen Teil des $[1\bar{1}0]$ -Zonenkreissektors zwischen Cu(001) und Cu(111) eine *zweideutige* Funktion der aufgewachsenen Cu₂O-Fläche. Beispielsweise hat eine Cu₂O(331)-Ebene als Trägerfläche sowohl Cu(115) als auch Cu(112), und ein Cu₂O-Oктаederpol sitzt sowohl über Cu(111) als auch über Cu(001) (vgl. dort Abb. 1). Diese Zweideutigkeit manifestiert sich im Reduktionsversuch²: Auf Cu₂O(111) wächst — in durcheinander-greifenden Bereichen — sowohl Cu(11 $\bar{1}$) als auch Cu(001).

Ag₂O und Cu₂O haben analoge Elementarzellen und ähnliche Gitterkonstanten, bezogen auf diejenige des Metalls (1,162 und 1,18). Es wäre daher interessant festzustellen, ob sich im System Ag—Ag₂O ähnliche Wachstumsverhältnisse einstellen wie im System Cu—Cu₂O.

Bei den hier diskutierten Beispielen von Reaktionsschichten (Cu₂O auf Cu und Cu auf Cu₂O) zeigte sich folgendes: Eine makroskopische, mikroskopische oder submikroskopische Begrenzungsebene des Trägerkristalls hat die Eigenschaft, 1. das Verknüpfungsgesetz zu diktieren und 2. häufig gute metrische Anpassung bezüglich der zu ihr parallelen Ebene des Gastkristalls zu besitzen. Besonders das letzte ist bemerkenswert; denn im Gegensatz etwa zu Spaltflächen mit Aufdampfschichten brauchen bei chemischen Verwachsungen die Bausteine der Trägerfläche vor und nach der Reaktion nicht miteinander identisch zu sein, sie können z. B. ihre Plätze verlassen.

Jede Theorie des Mechanismus einer Festkörperreaktion hat mit zu berücksichtigen, daß eine beliebige (polykristalline) Probe aus vielen Einkristallen besteht, deren Reaktionsprodukte in festen kristallographischen Beziehungen zu ihnen stehen können.

Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I

Von ERNST BAUER*

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. Dezember 1957)

Abstract

Crystallization on surfaces is discussed thermodynamically. Of the three different growth mechanisms, that of growth atom-layer by atom-layer through surface nucleation (FRANK-VAN DER MERWE mechanism) occurs only for growth on material of the same composition. The growth on a different material, on the other hand, occurs, in general, by original formation of a mono- or polymolecular layer without nucleation, which then leads to formation of three-dimensional nuclei (STRANSKI-KRASTANOV mechanism), or through the formation of three-dimensional nuclei directly on the foreign substrate (VOLMER-WEBER mechanism) where the form and size of the nucleus cannot, in general, be determined by the WULFF-GIBBS law.

Auszug

Die Kristallabscheidung an Oberflächen wird thermodynamisch untersucht. Dabei ergeben sich drei verschiedene Abscheidungsmechanismen, von denen einer, das Wachstum Atomlage um Atomlage durch Flächenkeimbildung („FRANK-VAN DER MERWE-Mechanismus“) im allgemeinen nur bei der Abscheidung auf der arteigenen Unterlage auftritt. Die Abscheidung auf artfremden Unterlagen erfolgt dagegen im allgemeinen durch anfängliche Abscheidung einer ein- oder mehrmolekularen Schicht (ohne Keimbildung) mit anschließender Bildung dreidimensionaler Keime („STRANSKI-KRASTANOV-Mechanismus“) oder durch Bildung dreidimensionaler Keime unmittelbar auf der Oberfläche („VOLMER-WEBER-Mechanismus“), wobei die Form und Größe der Keime im allgemeinen nicht mit Hilfe des WULFF-GIBBSschen Satzes bestimmt werden kann.

1. Einleitung

Phasenumwandlungen¹ können im allgemeinen als isotherm-isobare Vorgänge idealisiert werden. Die charakteristische thermodynamische Funktion eines Systems, in dem sich ein solcher Vorgang

* Z. Zt. Michelson-Laboratory, China Lake, California, U.S.A.

¹ Wegen einer neueren zusammenfassenden Darstellung der Theorie der Phasenumwandlungen sei auf die Arbeit „Phase Changes“ von D. TURNBULL in Solid State Physics 3 (1956) 225–306 verwiesen, die auch zahlreiche Literaturangaben enthält.

abspielt, ist die freie Enthalpie G . Eine Phasenumwandlung einer Phase α („Mutterphase“) in eine Phase β an der Oberfläche einer Phase γ ist möglich, wenn die freie Enthalpie G_0 des nur die Mutterphase und die Oberfläche enthaltenden Systems größer ist als die freie Enthalpie G des die Mutter- und Endphase α bzw. β oder nur die Endphase β und die Oberfläche enthaltenden Systems. Die Änderung $\Delta G = G - G_0$ der freien Enthalpie des Systems setzt sich zusammen aus einem negativen und einem positiven Glied: $\Delta G = \Delta G^- + \Delta G^+$. Das erste kommt

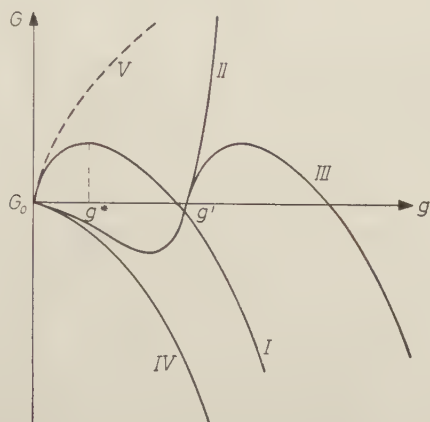


Abb. 1. Abhängigkeit der freien Enthalpie G des Gesamtsystems von der Größe g der kristallinen Phase

dadurch zustande, daß das chemische Potential μ_0 der Teilchen (Ionen, Atome, Moleküle oder Ionen-, Atom- oder Molekül-Komplexe) in der Phase α größer ist als in der Phase β und (bzw. oder) daß bei der Phasenbildung an der Oberfläche (Phasengrenze $\alpha-\gamma$) ein Stück von dieser Oberfläche mit ihren Kanten und Ecken verschwindet. Das positive Glied ist auf die Bildung der neuen Phasengrenzen $\alpha-\beta$ und $\beta-\gamma$ sowie auf die mit der Phasengrenze $\beta-\gamma$ oder mit dem Volumen verbundenen Spannungen zurückzuführen, wobei letztere im allgemeinen nur bei der Phasenbildung im festen Zustand und unterschiedlichen spezifischen Volumina der beteiligten Phasen auftreten können. Soll ein Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$ stattfinden, so können wir hinsichtlich der Abhängigkeit der freien Enthalpie G des Gesamtsystems von der Größe und Form der Phase β (gekennzeichnet durch ihre Teilchenzahl g) bei konstantem Potentialunterschied $\mu - \mu_0$ der Teilchen in den Phasen α und β vier Fälle unterscheiden (vgl. Abb. 1).

1. G steigt vom Anfangswert G_0 ($g_\beta = 0$) zunächst an, erreicht bei einem bestimmten, von der Form der Phasengrenzen (gekennzeichnet durch die Gestaltungsparameter ξ_i) abhängigen Phasengröße $g_\beta = g^*$ ein Maximum und fällt dann wieder unter den Anfangswert.

2. G fällt vom Anfangswert zunächst ab, erreicht bei einem bestimmten, von den ξ_i abhängigen Wert g ein Minimum und steigt dann wieder über den Anfangswert an.

3. G verhält sich zunächst wie im 2. Fall, nach dem Nulldurchgang dagegen wie im 1. Fall.

4. G nimmt kontinuierlich ab.

Der erste Fall tritt ein, wenn die Zunahme ΔG^+ der freien Enthalpie durch die Neuerzeugung der Phasengrenzen $\alpha-\beta$, $\beta-\gamma$ und durch Entstehung von Spannungen bei kleinem g größer ist als ihre Abnahme ΔG^- infolge der Abnahme $g \cdot (\mu_0 - \mu)$ des chemischen Potentials der Teilchen und des Verschwindens eines Teils der Phasengrenze $\alpha-\gamma$. Der zweite Fall ist realisiert, wenn $\mu \geq \mu_0$ und die Abnahme ΔG_{ay}^- der freien Enthalpie infolge des Verschwindens der Phasengrenze $\alpha-\gamma$ so stark ist, daß bei kleiner Teilchenzahl g in der Phase β $\Delta G^- = g(\mu - \mu_0) + \Delta G_{ay}^- < -\Delta G^+$ wird, während bei großer Teilchenzahl $g(\mu - \mu_0) + \Delta G^+ > |\Delta G_{ay}^-|$ wird. Die Phase β kann sich in diesem Fall nur in submikroskopischen Dimensionen [$g \leq g'(\xi_i)$] ausbilden, da für $g > g'$ $\Delta G > 0$ ist. Der vierte Fall scheint vorzuliegen, wenn $\mu < \mu_0$ und $|\Delta G_{ay}^-| > \Delta G^+$ ist. Wie im Abschnitt 3 gezeigt wird, führen diese Bedingungen jedoch auf den Fall 3 und nicht auf Fall 4, welcher nicht realisierbar ist. Die in Abb. 1 noch eingezeichnete mit g gegen ∞ gehende Kurve ist zwar möglich, führt jedoch zu keiner Phasenumwandlung, da sie das Kriterium für die Stabilität der Mutterphase darstellt. Während im ersten Fall für die Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ die Entstehung von Bereichen („Keimen“) der β -Phase von einer bestimmten Mindestgröße $g^* = g^*(\xi_i)$ notwendig ist („Keimbildung“), ist im zweiten und im Anfangsstadium des dritten Falls keine Keimbildung erforderlich. Die Phasenumwandlung in makroskopischen Dimensionen (Fall 1 und 3) setzt jedoch stets eine Keimbildung voraus.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Behandlung des Phasenübergangs von einer nichtkondensierten Phase in die kristalline Phase. Die Ergebnisse können jedoch zum Teil unmittelbar, zum Teil mit geringfügigen Erweiterungen auf kondensierte Phasen übertragen werden. Teil I enthält die Ermittlung der Keimgröße und Keimform, sowie eine Diskussion des ohne Keimbildung stattfindenden Phasenübergangs, Teil II beschäftigt sich mit der Keimbildungswahrscheinlichkeit

und den experimentell zugänglichen Größen bei einer Phasenumwandlung sowie mit den die Phasenumwandlung beeinflussenden, nicht von der Theorie erfaßten Parametern. Das Schergewicht liegt dabei auf den beim epitaxialen Kristallwachstum auftretenden Problemen, die in den letzten Jahren vielfach diskutiert wurden (s. die zusammenfassenden Darstellungen^{2, 3, 4, 5}) und die den Anstoß zu diesen allgemeinen Überlegungen gaben.

2. Keimform und Keimgröße

Das zu betrachtende System besteht aus der Mutterphase (Index 0), dem aus g Einzelmolekülen bestehenden Kristall (Index g) und der Oberfläche (Index U), auf der sich der Kristall bildet. Die freie Enthalpie des Systems nach der Bildung des Kristalls hängt u. a. von der Größe und Form des Kristalls ab:

$$G = G(N_0, g, \xi_i, p, T); \quad (1)$$

dabei bedeutet N_0 die Zahl der Einzelmoleküle der Mutterphase. Die Forderung nach konstanter Zahl N_S der Einzelmoleküle im System führt zur Elimination von N_0 : $N_0 = N_S - g$. Die inneren Parameter ξ_i dienen zur Kennzeichnung der Form des Kristalls. Weitere eventuell notwendige innere Parameter, z. B. die Dichte der Korngrenzen- und Versetzungsspuren (von Korngrenzen und Versetzungen im Inneren der Unterlage) auf der Unterlagenoberfläche oder der Fehlordnungsgrad von Stapelfehlern im Kristall, sollen vernachlässigt werden. Wir haben dann bei einem Kristall, der von n Flächen begrenzt ist, $n-1$ innere Parameter ξ_i ; denn zur Festlegung der Größe und Form eines n -Flächners sind höchstens n Größen nötig, z. B. die Länge h_i der von einem Punkt aus auf die Begrenzungsflächen gefällten Lote, zur Festlegung der Form reichen dagegen bereits $n-1$ relative Werte der h_i , bezogen auf ein beliebiges $h_i' = h_n$.

Wir nehmen an, daß im Ausgangszustand unseres Systems die Mutterphase von der Unterlagenoberfläche getrennt sei. Ferner setzen wir voraus, daß die Mutterphase als aus einheitlichen Teilchen bestehend aufgefaßt werden kann, d. h. daß z. B. bei großer Zahl der

² A. NEUHAUS, Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). (Partiell-isomorphe Systeme XII). Fortschr. Mineralog. **29/30** (1950/51) 136–296.

³ H. SEIFERT, Epitaxy. In R. GOMER and C. R. SMITH, Structure and Properties of Solid Surfaces. University Chicago Press 1953, 318–383.

⁴ D. W. PASHLEY, The study of epitaxy in thin surface films. Advances in Physics **5** (1956) 173–240.

⁵ H. RAETHER, Elektroneninterferenzen. Handb. Physik **32** (1957) 532.

monomeren Moleküle die Zahl der dimeren und trimeren sowie der aus noch mehr Molekülen bestehenden Molekülkomplexe in der Mutterphase sehr klein ist. Dann können wir uns einen Kristall aus g Einzelteilchen aufgebaut denken. Da im Endzustand des Systems nicht nur ein Kristall auf der Oberfläche vorhanden ist, sondern auch noch eine nicht kondensierte Adsorptionsschicht von N_a Einzelmolekülen mit dem chemischen Potential μ_a , ist die freie Enthalpie G_0 bzw. G unseres Systems im Anfangs- bzw. Endzustand gegeben durch

$$G_0 = N_S \mu_0 + \Psi_U \quad (2)$$

$$G = (N_S - g - N_a) \mu_0 + g\mu + \Psi_g + \Psi_{gU} + \Psi_U - \Psi_{Ug} + N_a \mu_a + \Delta \Psi_{U0}; \quad (3)$$

dabei ist $\Psi_U = \Phi_U + K_U + E_U$ die Summe der freien Oberflächen-, Kanten- und Eckenenthalpie der gesamten Unterlagenoberfläche. Ψ_g , Ψ_{gU} und Ψ_{Ug} bedeuten die Summe der analogen Größen für die mit der Mutterphase bzw. mit der Unterlage in Berührung stehenden Teile der Phasengrenze des Kristalls bzw. für den mit dem Kristall in Berührung stehenden Teil der Unterlage. $\Delta \Psi_{U0}$ ist die Änderung der entsprechenden Größen der an die Mutterphase grenzenden Teile der Unterlage infolge der Adsorption. Die freie Grenzflächenenthalpie Φ_{gU} ist definiert als die Differenz der freien Enthalpie der „Grenzflächen“ beim Aufwachsen desselben Kristalls in paralleler Orientierung auf einer arteigenen Unterlage derselben Form (d. h. bei Übereinstimmung der Bindungsverhältnisse, Atomabstände und Atomanordnung in den Grenzflächen und deren Umgebung) und der freien Enthalpie der wirklich vorhandenen Grenzflächen. Analog ist K_{gU} und E_{gU} definiert. Diese Größen verschwinden also im Falle übereinstimmender Bildungsverhältnisse, Atomabstände und Atomanordnungen in den Grenzflächen und deren Umgebung. Sie enthalten nicht nur die Wechselwirkungsenergie der Grenzflächenatome, sondern auch die Spannungsenergie in Kristall und Unterlage, welche durch die Verzerrung der Atomabstände infolge der Wechselwirkung der Kristall- und Unterlagelatome bedingt ist. Aus (2) und (3) ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta G &= g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug} + N_a(\mu_a - \mu_0) + \Delta \Psi_{U0} \\ &= \Delta G_K + \Delta G_A. \end{aligned} \quad (4)$$

Die uns interessierende Größe ist die von der Kristallbildung herrührende Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G_K = g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug}. \quad (5)$$

Da ΔG_K ebenso wie die Potentialdifferenz $\mu - \mu_0$ unabhängig vom Weg [direkter Übergang Mutterphase (μ_0) \rightarrow Kristall (μ), indirekter Übergang Mutterphase (μ_0) \rightarrow Adsorptionsschicht (μ_a) \rightarrow Kristall (μ)] ist, können wir uns auf die Diskussion von ΔG_K beschränken.

Für den Keim, d. h. für den Kristall jener Größe g und Form ξ_i , für den ΔG_K seinen maximalen Wert hat, muß gelten:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_K}{\partial g} \right)_{\xi_i, p, T} = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_K}{\partial \xi_i} \right)_{g, p, T} = 0 \quad (i = 1, \dots, n-1). \quad (7)$$

Dies sind n Gleichungen für g und die ξ_i , die simultan zu lösen sind. Setzen wir (5) in (6) und (7) ein und vernachlässigen wir gleichzeitig die freien Kanten- und Eckenenthalpien, so ergibt sich:

$$\mu_0 - \mu = \frac{\partial}{\partial g} (\Phi_g + \Phi_{gU} - \Phi_{Ug})_{\xi_i, p, T} \quad (6a)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} (\Phi_g + \Phi_{gU} - \Phi_{Ug})_{g, p, T} = 0 \quad (i = 1, \dots, n-1). \quad (7a)$$

Die Gleichung (6a) ist die verallgemeinerte THOMSON-GIBBSsche Gleichung. Da $g \cdot v = V$ (v Volumen eines Moleküls im Kristall, V Volumen des ganzen Kristalls), ist $g = \text{const.}$ gleichwertig mit $V = \text{const.}$ Die Gleichungen (7a) sind deshalb nichts anderes als die verallgemeinerte GIBBSsche Minimumsbedingung für die Gleichgewichtsform eines Kristalls im stabilen oder instabilen Gleichgewicht: Die freie Oberflächenenthalpie $\Phi_g + \Phi_{gU}$ eines Kristalls vermindert um die freie Oberflächenenthalpie Φ_{Ug} der mit ihm in Berührung stehenden Oberfläche eines anderen Kristalls muß bei konstantem Volumen einen minimalen Wert haben.

Um von der verallgemeinerten GIBBSschen Minimumsbedingung (7a) zum WULFFSchen Satz zu gelangen, ersetzen wir die $n-1$ Gleichungen (7a) durch die mit ihnen gleichwertigen n Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial h_i} (\Phi_g + \Phi_{gU} - \Phi_{Ug} - \lambda V) = 0 \quad (i = 1, \dots, n). \quad (7b)$$

Nun ist $\Phi_g = \sum_{l=1}^{n-n_G} \sigma_l F_l$, $\Phi_{gU} = \sum_{l=1}^{n_G} \sigma_{lG} F_{lG}$ und $\Phi_{Ug} = \sum_{l=1}^{n_G} \sigma_{lU} F_{lU}$, wobei n_G die Zahl der Grenzflächen-Kristall-Unterlage ist. Die σ_l und σ_{lU} sind die spezifischen freien Oberflächenenthalpien der verschiedenen Kristall- bzw. Unterlagenoberflächen der Größe F_l bzw. F_{lU} , die σ_{lG} die spezifischen freien Grenzflächenenthalpien der n_G Grenzflächen der

Größe $F_{lG} = F_{lU}$. Die Größen Φ_g , Φ_{gU} und Φ_{Ug} können wir zusammenfassen:

$$\Phi_g + \Phi_{gU} - \Phi_{Ug} = \Phi = \sum_{l=1}^n \sigma_l F_l,$$

indem wir für $n - n_G < l \leq n$ $\sigma_l \equiv \sigma_{lG} - \sigma_{lU}$ und $F_l = F_{lG} = F_{lU}$ setzen. Betrachten wir die F_l und V als Funktionen der h_i , so gilt (vgl. ⁶)

$$\frac{\partial V}{\partial h_i} = F_i,$$

so daß wir statt (7b) schreiben können

$$\frac{\partial}{\partial h_i} \left(\sum_{l=1}^n \sigma_l F_l \right) = \lambda F_i \quad (i = 1, \dots, n). \quad (8)$$

Damit haben wir den Anschluß an die von LAUESCHE Beweisführung des WULFFSchen Satzes⁶ erreicht und können diese weiterverfolgen. Da die F_i homogene Funktionen zweiten Grades in den h_i sind, kann

$$F_i = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n h_l \frac{\partial F_i}{\partial h_l} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n h_l \frac{\partial F_l}{\partial h_i}$$

gesetzt werden, wodurch aus (8) nach Ausführung der Differentiation und einfacher Umformung die Gleichungen

$$\sum_{l=1}^n \left(\sigma_l - \frac{\lambda}{2} h_l \right) \frac{\partial F_l}{\partial h_i} = \sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l \quad (i = 1, \dots, n) \quad (9)$$

hervorgehen. Dies ist ein System von n linearen inhomogenen Gleichungen für die n Größen $\sigma_l - \frac{\lambda}{2} h_l$. Nach einem Satz von FROBENIUS über lineare Gleichungssysteme hat es dann und nur dann eine Lösung, wenn der Rang r der Koeffizientenmatrix $\left(\frac{\partial F_l}{\partial h_i} \right)$ der homogenen Gleichung gleich dem Rang n der Koeffizientenmatrix $\left(\frac{\partial F_l}{\partial h_i}, \sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l \right)$ der inhomogenen Gleichung ist. Da $r < n$ (vgl. ⁶), ist dies dann und nur dann der Fall, wenn für alle i eine der beiden folgenden Beziehungen gilt:

$$\sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l = 0 \quad (10a)$$

$$\sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l = \frac{\partial F_k}{\partial h_i} \quad (k \text{ beliebig}). \quad (10b)$$

⁶ M. VON LAUE, Der WULFFSche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen. Z. Kristallogr. **105** (1943) 124–133.

Diese Gleichungen sind zusätzliche nicht aus den Maximumsbedingungen (6), (7) folgende Bedingungen. Sie sind erfüllt, wenn alle $\frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} = 0$ sind, d. h. wenn die spezifischen freien Oberflächen- und Grenzflächenenthalpien von der Form und Größe der Flächen unabhängig sind. Allgemein ist dies nur der Fall bei der Keimbildung auf Oberflächen, die in atomaren Bereichen keine strenge Ordnung zeigen, z. B. auf Flüssigkeiten, Gläsern, amorphen Stoffen oder Lacken. Auf Kristallen dagegen ist die spezifische freie Grenzflächenenthalpie σ_G — analog auch die Kanten- und Eckenenthalpie κ_G und ε_G — im allgemeinen von der Größe und Form der Grenzfläche abhängig. Dies ist durch Betrachtung der atomistischen Struktur der Grenzfläche leicht einzusehen: Die Keimgröße liegt stets unter $g = 50$ bis 100, die Ausdehnung der Grenzfläche beträgt deshalb nur wenige Gitterkonstanten. σ_G ist auf Grund der Definition von Φ_{gU} u. a. von den Abstandsunterschieden der Keim- und Unterlagenatome in der Umgebung der Grenzfläche abhängig, diese wiederum sind im Mittel bei nicht übereinstimmenden Atomabständen bzw. Atomanordnungen in Keim und Unterlage von der Größe und Form der Grenzfläche abhängig. Selbst bei gleicher Atomanordnung in Keim und Unterlage, jedoch verschiedenem Bindungszustand in Keim und Unterlage, ist wegen der Abhängigkeit des Keimrandeinflusses von der Keimgröße und dessen Einfluß auf den Verzerrungszustand in Keim und Unterlage σ_G exakt nicht konstant. In der hier gewählten Näherung, in der wir die freie Kanten- und Eckenenthalpie und damit auch die Randeinflüsse vernachlässigen, kann jedoch σ_G in diesem Fall als unabhängig von der Keimgröße und Keimform betrachtet werden. Dies ist auch zulässig, wenn sich σ_G mit der Keimgröße und Keimform nur langsam ändert, z. B. bei sehr kleinen Unterschieden in der Atomanordnung von Keim und Unterlage.

Schließlich können die Bedingungen (10a) und (10b) auch bei veränderlichen $\sigma_l = \sigma_l(g, \xi_i)$ erfüllt werden, wenn es gelingt, die σ_l und F_l so zu transformieren, daß die neuen σ_l^0 -Werte konstant sind. Da die σ_l , F_l , σ_l^0 und F_l^0 nur in der Kombination $\sigma_l F_l$ bzw. $\sigma_l^0 F_l^0$ auftreten und diese Produkte bei konstanten σ_l bzw. σ_l^0 homogene Funktionen zweiten Grades der h_i sein müssen, ist dies dann und nur dann möglich, wenn die σ_l homogene Funktionen ersten bzw. zweiten Grades oder gemischten ersten und zweiten Grades von den Verhältnissen der h_i sind, also von den $\xi_i = \frac{h_i}{h_n}, \frac{1}{\xi_k} = \frac{h_n}{h_k}, \frac{\xi_i}{\xi_k} = \frac{h_i}{h_k}$. Setzen wir

$$F_l = \sum_{ik} a_{lik} h_i h_k$$

mit $a_{lik} = a_{lki}$ und

$$\sigma_l = \sigma_{l0} + \sum_{rs} \sigma_{lrs}^0 \frac{h_r}{h_s} + \sum_{tuvw} \sigma_{luvw}^0 \frac{h_t}{h_u} \frac{h_v}{h_w}$$

mit konstanten σ_{l0} , σ_{lrs}^0 - und σ_{luvw}^0 -Werten, so folgt aus der Forderung, daß

$$\sigma_l F_l = \sum_{ik} a_{lik} \sigma_{l0} h_i h_k + \sum_{ik} \sum_{rs} a_{lik} \sigma_{lrs}^0 \frac{h_r}{h_s} h_i h_k + \sum_{ik} \sum_{tuvw} a_{lik} \sigma_{luvw}^0 \frac{h_t}{h_u} \frac{h_v}{h_w} h_i h_k$$

wieder eine homogene Funktion zweiten Grades von den h_i sein muß, für die Koeffizienten

$$a_{lik} \sigma_{lrs}^0 = \begin{cases} 0 & \text{falls } i \neq s \\ \text{beliebig} & \text{falls } i = s \end{cases}$$

$$a_{lik} \sigma_{luvw}^0 = \begin{cases} 0 & \text{falls } u \neq i \text{ oder } w \neq k \\ \text{beliebig} & \text{falls } u = i \text{ und } w = k. \end{cases}$$

Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist eine Transformation $\sigma_l \rightarrow \sigma_l^0$, $F_l \rightarrow F_l^0$ möglich. Ist z. B.

$$F_l = a_{l11} h_1^2 + a_{l22} h_2^2 + 2 a_{l12} h_1 h_2$$

und

$$\sigma_l = \sigma_{l12}^0 \frac{h_1}{h_2} + \sigma_{l21}^0 \frac{h_2}{h_1},$$

so bedeuten diese Bedingungen, daß im Falle $\sigma_{l12}^0 \neq 0$ und $\sigma_{l21}^0 \neq 0$ von den a_{lik} nur $a_{l12} \neq 0$ sein darf, während im Fall $\sigma_{l21}^0 = 0$ bzw. $\sigma_{l12}^0 = 0$ auch $a_{l22} \neq 0$ bzw. $a_{l11} \neq 0$ sein kann. Dies ist durch Ausrechnen des Produktes $\sigma_l F_l$ leicht einzusehen. Die Tatsache, daß sich zu einem Kristall mit veränderlichen σ_l in einfachen Fällen durch Transformation „Bildkristalle“ mit konstanten σ_l finden lassen, ist für die Anwendung der theoretischen Betrachtungen sehr wichtig, da damit in komplizierten Fällen eine zumindest qualitative einfache Ermittlung der Gleichgewichtsform möglich wird.

In allen übrigen Fällen können zwar die Bedingungen (10a), (10b) zufällig einmal erfüllt sein, im allgemeinen aber sind sie es nicht. Das Gleichungssystem (9) hat daher im allgemeinen keine Lösungen $\sigma_l - \frac{\mu}{2} h_l$. Da die Existenz solcher Lösungen jedoch für die Gültigkeit des WULFFSchen Satzes notwendig ist (vgl. ⁶), haben wir das Ergebnis: *Der WULFFSche Satz ist für die Keimbildung auf kristallinen Unterlagen und damit insbesondere für die Epitaxie im allgemeinen nicht gültig.*

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der von KAISCHEW⁷ angegebenen Verallgemeinerung des WULFFschen Satzes. Leider war uns seine Beweisführung⁸ nicht zugänglich, doch ist der Widerspruch wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß KAISCHEW mit von der Größe und Form der Grenzfläche unabhängigen spezifischen freien Grenzflächenenthalpien rechnete. Sein Ergebnis

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_{n-n_G}}{h_{n-n_G}} = \frac{\sigma_{1G} - \sigma_1 v}{h_{1G}} = \frac{\sigma_{2G} - \sigma_2 v}{h_{2G}} = \dots = \frac{\sigma_{nG} - \sigma_{nG} v}{h_{nG}} \quad (11)$$

gilt nach dem oben Gesagten daher allgemein nur für die Keimbildung auf nichtkristalliner Unterlage, auf kristallinen Unterlagen nur in Ausnahmefällen. Wegen der Ungültigkeit des WULFFschen Satzes können die Gleichungen (6a) und (7a) im allgemeinen auch nicht zu einer GIBBS-WULFFschen Gleichung zusammengefaßt werden⁹, so daß die Berechnung der Keimform und Keimgröße unmittelbar von diesen Gleichungen ausgehen muß. Ihre explizite Lösung ist jedoch im allgemeinen nicht möglich, da die σ_{lG} und $\frac{\partial \sigma_{lG}}{\partial h_i}$ von den Lineardimensionen des Kristalls abhängen. Diese Abhängigkeit läßt sich schon in den einfachsten Fällen nicht durch eine geschlossen darstellbare Funktion beschreiben.

Der einfachste und wohl bisher einzige Fall, in dem eine Berechnung der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie möglich ist, ist der auf dem VAN DER MERWESchen Versetzungsmodell einer Grenzfläche zweier parallel längs einer {100}-Ebene miteinander verwachsener einfach kubischer Kristalle mit verschiedener Gitterkonstante¹⁰ beruhende (vgl. Abb. 2). VAN DER MERWE berechnet die spezifische Grenzflächenenergie unter der Voraussetzung, daß die beiden Kristalle sowohl parallel zur Grenzfläche als auch senkrecht zu ihr sehr große Ausdehnung besitzen, doch lassen sich seine Rechnungen durch Anpassung der Integrationsgrenzen an die Kristalldimensionen auch auf kleine Kristalle (vgl. Abb. 2) erweitern, wobei jedoch die stark vereinfachende Annahme gemacht werden muß, daß sich der Verzerrungszustand in dem kleinen

⁷ R. KAISCHEW, Über eine Verallgemeinerung des WULFFschen Satzes und über die Kristallbildung auf fremden Oberflächen. Arbeitstagung Festkörperphysik, Dresden 1952, 81–83.

⁸ R. KAISCHEW, Thermodynamik von Kristallkeimen. Bull. Acad. Sci. Bulg. (Série Physique) **1** (1950) 100; **2** (1951) 191–203.

⁹ Dies wäre nur möglich, wenn sowohl Teilchenform als auch Teilchengröße durch einen Parameter dargestellt werden könnten, also bei regulären Polyedern, z. B. beim Würfel (s.¹⁵). Da die Gegenwart der Oberfläche jedoch – von Ausnahmefällen, z. B. $\sigma_G = \sigma_v$ im untenstehenden Beispiel, abgesehen – stets eine Unsymmetrie des Keims bewirkt, kann dieser Fall bei der Keimbildung auf Grenzflächen im allgemeinen nicht auftreten.

¹⁰ J. H. VAN DER MERWE, On the stresses and energies associated with intercrystalline boundaries. Proc. Phys. Soc. [London] A **63** (1950) 616–637.

Kristall nicht oder nur wenig von dem des großen unterscheidet. Diese Annahme und die starken Vereinfachungen, die von vornherein im Modell stecken¹⁰, lassen aber den Aufwand der numerischen Berechnung der Grenzflächenenergie als Funktion der Kristalldimensionen l , h als wenig erfolgversprechend erscheinen. Die Rechnungen ergeben nämlich für einen prismatischen Kristall

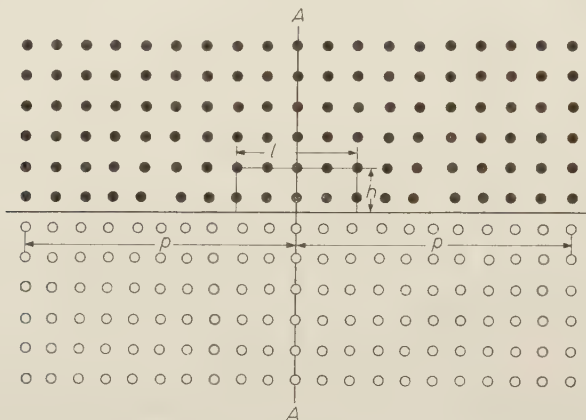


Abb. 2. Schnitt durch die Umgebung der Grenzfläche zweier einfach-kubischer Kristalle verschiedener Gitterkonstante und gemeinsamer $\{100\}$ -Ebene parallel zu einer $\langle 001 \rangle$ -Richtung und senkrecht zur Grenzfläche $\{100\}$. Der Schnitt ist so gelegt, daß in der zur Zeichenebene senkrechten Ebene (Spur AA) keine Verzerrungen auftreten (nach VAN DER MERWE¹⁰)

der seitlichen Ausdehnung $l_1 = l_2 = l$, der Höhe h und der Gitterkonstante a auf einem großen Kristall der Gitterkonstante b für die Grenzflächenenergie

$$\tau l^2 = 2(E_a + E_e)l,$$

wobei E_a die Wechselwirkungsenergie der Grenzflächenbausteine und E_e die elastische Energie in Kristall und Unterlage bedeuten und durch folgende Ausdrücke gegeben sind:

$$E_a = \frac{c\mu_0}{2\pi^2} \frac{1}{1-\alpha^2} \left[l - \alpha \frac{2p}{\pi} \arctg \left(\alpha \operatorname{tg} \frac{\pi l}{2p} \right) \right]$$

$$E_e = \frac{\mu_0 c^2}{8\pi^2 (1-\nu)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A^{n+m} \left\{ \left[\left(\frac{4nm}{(n+m)^3} - \nu \frac{2m}{(n+m)^2} + (1-\nu) \frac{1}{n+m} \right) \left(2 - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \right) \right. \right. \\ \left. - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \left((\nu-2) \frac{n-m}{n+m} 2\pi \frac{h}{p} + \frac{2nm}{n+m} 4\pi^2 \left(\frac{h}{p} \right)^2 \right) \right] \frac{\sin(n-m)\pi \frac{l}{p}}{n-m} \\ \left. + \left[\left(-\nu \frac{2m}{(n+m)^2} + (1-\nu) \frac{1}{n+m} \right) \left(2 - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \right) \right. \right. \\ \left. \left. - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \nu \frac{n-m}{n+m} 2\pi \frac{h}{p} \right] \frac{\sin(n+m)2\pi \frac{l}{p}}{n+m} \right\}.$$

$$\text{Dabei bedeuten: } \mu_0 \approx \mu = \frac{1}{2} \frac{E}{1+\nu}$$

$$E = \text{Elastizitätsmodul}$$

$$\nu = \text{POISSONSche Querkontraktionszahl}$$

$$c = 2 \frac{a \cdot b}{a+b}$$

$$p = 2 \left| \frac{a-b}{a+b} \right| = \text{Abstand benachbarter Versetzungen}$$

$$\alpha = \frac{1}{\beta} (\sqrt{1+\beta^2} + 1)$$

$$A = \sqrt{1+\beta^2} - 1$$

$$\beta = \frac{\mu}{\mu_0} \frac{\pi}{1-\nu} \frac{c}{p}$$

Die Auswertung der Summen in E_s mit den üblichen Summationsformeln führt auf Integralsinus-Funktionen und Integrale von Integralsinus-Funktionen. Berücksichtigen wir, daß die Grenzflächenenthalpie sich nur wenig von der Grenzflächenenergie unterscheidet und übertragen wir das für große Grenzflächen gewonnene Ergebnis, daß bei einer aus Versetzungen aufgebauten Grenzfläche die Grenzflächenentropie S_g so klein ist, daß $S_g T$ gegenüber der Grenzflächenenthalpie vernachlässigt werden kann^{11,12}, auf sehr kleine Grenzflächen, so können wir die freie Grenzflächenenthalpie gleich der Grenzflächenenergie setzen: $\sigma_g F_g = 2 (E_a + E_s) l$, also

$$\sigma_g = 2 \frac{E_a + E_s}{l}.$$

Mit der so ermittelten spezifischen freien Grenzflächenenthalpie $\sigma_g = \sigma_g(h, l)$ und der bekannten spezifischen freien Oberflächenenthalpie σ der $\{100\}$ -Flächen unseres Kristalls, kann mit Hilfe der GIBBSschen Minimumsbedingungen die Gleichgewichtsform für verschiedene Kristallgrößen g bestimmt werden. Aus der dadurch gewonnenen $\Phi = \Phi(g)$ -Kurve kann $\frac{\partial \Phi}{\partial g}$ ermittelt werden und aus $\frac{\partial \Phi}{\partial g} = \mu_0 - \mu$ die Keimgröße.

Dieses einfache Beispiel zeigt, wie schwierig schon in den einfachsten Fällen die quantitative Berechnung der Keimform und der Keimgröße und damit von $\Delta G_K(g^*)$ bei der Keimbildung auf kristallinen Unterlagen ist. Da eine solche Berechnung nur unter stark vereinfachenden Annahmen möglich ist, kann nur eine qualitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment erwartet werden. Eine wichtige qualitative Aussage über die Keimform ergibt sich jedoch unmittelbar aus unseren Überlegungen. Dazu betrachten wir wieder einen

¹¹ W. SHOCKLEY, Imperfections in Nearly Perfect Crystals. New York, J. Wiley & Sons 1952, S. 352.

¹² A. H. COTTRELL, Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford, Clarendon Press 1953.

quaderförmigen Keim der seitlichen Ausdehnung $l_1 = l_2 = l$ und der Höhe h auf einer ebenen Unterlage der spezifischen freien Oberflächenenthalpie σ_U . Dabei soll die Gitterstruktur und die Eigenschaften von Keim und Unterlage beliebig sein, die fünf freien Oberflächen des Keims sollen jedoch gleiche spezifische freie Oberflächenenthalpie σ haben. Mit $\xi = \frac{h}{l}$ und $hl^2 = V = \text{const}$ lautet Gleichung (7a) unter Vernachlässigung der Abhängigkeit von σ_G von der Form und Größe der Grenzfläche für diesen Fall:

$$\frac{d}{d\xi} [l^2 (\sigma + \sigma_G - \sigma_U) + 4lh\sigma] = 0,$$

woraus sich ergibt:

$$\frac{h}{l} = \frac{\sigma + \sigma_G - \sigma_U}{2\sigma}. \quad (12)$$

Notwendige und hinreichende Bedingung für Flächenkeimbildung ($h = 0$) in dieser Näherung ist deshalb

$$\sigma + \sigma_G - \sigma_U = 0. \quad (13)$$

Diese Bedingung ist unabhängig von der seitlichen Begrenzung der planparallelen Platte. Sie kann z. B. bei starken Unterschieden in der Atomanordnung und in den Bindungsverhältnissen von Keim und Unterlage erfüllt sein, wenn $\sigma_G = \sigma_U - \sigma$ ist. Sie muß aber *nicht* erfüllt sein, wenn die Atomanordnung und Atomabstände in Keim und Unterlage gleich sind, solange $\sigma_G \neq 0$ und $\sigma \neq \sigma_U$, d. h.: *Die Übereinstimmung der Atomanordnung und Atomabstände in Keim und Unterlage ist weder eine notwendige noch hinreichende Bedingung für die Bildung von Flächenkeimen.* Wir können diese Aussage noch schärfer formulieren, wenn wir die plausible Annahme machen, daß zwei Kristalle mit gleicher Atomanordnung, gleichen Atomabständen und gleicher spezifischer freier Oberflächenenthalpie ($\sigma = \sigma_U$) identisch sind: Bei übereinstimmender Atomanordnung und Atomabständen in Keim und Unterlage tritt Flächenkeimbildung nur dann auf, wenn Keim und Unterlage aus derselben Substanz bestehen. Ist dies nicht der Fall, so bilden sich nur bei speziellen σ -, σ_G - und σ_U -Werten Flächenkeime. Damit wird verständlich, warum die Theorie der Epitaxie von FRANK und VAN DER MERWE¹³, die auf einem Wachstumsmechanismus durch sukzessive

¹³ F. C. FRANK and J. H. VAN DER MERWE, One-dimensional dislocations. I. Static theory. Proc. Roy. Soc. [London] A **198** (1949) 205–216. — II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth. Ibid. 216–225. — III. Influence of the second harmonic term, in the potential representation, on the properties of the model. Ibid. **200** (1950) 125–134. — J. H. VAN DER MERWE, Misfitting monolayers and oriented overgrowth. Disc. Faraday Soc. **5** (1949) 201–214.

Anlagerung von vollständigen Atomlagen ausgeht (vgl. Abb. 3b), schlecht mit der Erfahrung übereinstimmt. Ein solcher Wachstumsmechanismus ist aus einem weiteren Grund sehr unwahrscheinlich: Durch die monoatomare Schicht auf der anfänglich vorhandenen Unterlage ist die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_{U1} der dadurch entstandenen Unterlagenoberfläche von der ursprünglichen verschieden (s. ¹⁷). Soll sich auf dieser neuen Unterlage wieder ein Flächenkeim bilden, so muß wieder $\sigma_{U2} + \sigma_{G1} - \sigma_{U1} = 0$ sein. Diese Überlegung gilt auch für jede weitere Schicht, es müßte daher für die freie Grenzflächenenthalpie σ_{Gi} zwischen dem Keim der $(i + 1)$ -ten Schicht und der mit i Schichten belegten Unterlage unabhängig von i gelten: $\sigma_{Gi} = \sigma_{Ui} - \sigma_{U(i+1)}$, eine Beziehung, die wohl nur in Ausnahmefällen erfüllt sein dürfte.

Die Flächenkeimbedingung $\sigma + \sigma_g - \sigma_v = 0$ ist nur in erster Näherung gültig. Eine genauere Behandlung muß die Abhängigkeit der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie von der Größe und Form der Grenzfläche berücksichtigen, sowie zumindest bei sehr kleinen Kristallen die freien Kanten- und Eckenenthalpien. Sie liefert statt (12) die Beziehung

$$\frac{h}{l} = \frac{l(\sigma + \sigma_g - \sigma_v) + 2(\kappa + \kappa_g) - \frac{l^2}{2} \frac{d\sigma_g}{dl} - 2l \frac{d\kappa_g}{dl} - 2 \frac{d\varepsilon_g}{dl}}{2l\sigma + 4\kappa}, \quad (12a)$$

wobei zu beachten ist, daß die Differentiation nach l wegen $h = \frac{V}{l^2}$ auch die h -Abhängigkeit von σ_g , κ_g und ε_g betrifft.

Im Sonderfall der Keimbildung auf der arteigenen Unterlage in paralleler Orientierung, die stets in Form von Flächenkeimen erfolgt (s. z. B.¹⁴), ist insbesondere

$$\frac{h}{l} = \frac{\kappa}{l\sigma + 2\kappa} = \frac{1}{l \frac{\sigma}{\kappa} + 2} \quad (12b)$$

d. h. h darf im Rahmen dieser Theorie beim Flächenkeim nicht gleich Null gesetzt werden, sondern hat eine endliche, durch das Verhältnis von freier Oberflächen- zu freier Kantenenthalpie und durch die Keimgröße bestimmten Wert. Bei Ionenkristallen mit NaCl-Struktur z. B. ist nach HONIGMANN, MOLIÈRE und STRANSKI¹⁵ bis zu den kleinsten Kristalldimensionen herab $\sigma \approx 0,261 \frac{e^2}{a^3}$ und $\kappa \approx 0,044 \frac{e^2}{a^2}$ (e = elektrische Elementarladung, a = doppelter Ionenabstand). Damit wird $\frac{h}{l} = 1 / \left(6 \frac{l}{a} + 2 \right)$. Als kleinste Kantenlänge eines Flächenkeims einer Substanz mit NaCl-Struktur können wir $l = a/2$ setzen,

¹⁴ M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig 1939.

¹⁵ B. HONIGMANN, K. MOLIÈRE und I. N. STRANSKI, Über den Gültigkeitsbereich der THOMSON-GIBBSschen Gleichung. Ann. Physik [6] 1 (1947) 181–189.

so daß $h = \frac{a}{10}$ wird, während $h \rightarrow \frac{a}{6}$ für $l \rightarrow \infty$ geht. Es ist also $\frac{a}{10} \leq h < \frac{a}{6}$. Bei Kristallen mit kleinerem $\frac{\sigma}{\kappa}$ ist h entsprechend kleiner.

Fordern wir, daß der durch (12b) bestimmte h -Wert nicht nur für die Höhe eines Flächenkeims auf der arteigenen Unterlage, sondern allgemein für einen Flächenkeim gilt, so erhalten wir durch Einsetzen von (12b) in (12a) die allgemeine Flächenkeimbedingung

$$l(\sigma + \sigma_g - \sigma_v) + 2\kappa_g - \frac{l^2}{2} \frac{d\sigma_g}{dl} - 2l \frac{d\kappa_g}{dl} - 2 \frac{d\varepsilon_g}{dl} = 0. \quad (13a)$$

Diese Bedingung hängt jedoch von der seitlichen Begrenzung der planparallelen Platte ab.

3. Keimlose Kristallabscheidung

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf den mit Keimbildung erfolgenden Phasenübergang in die kristalline Phase, also auf den Fall $\Delta G_K(g) > 0$ für kleine g . Jetzt soll der Fall $\Delta G_K(g) \leq 0$ für kleine g ($g < g'$, Fall 2 und 3 in Abschnitt 1, vgl. Kurve II und III in Abb. 1) bzw. für alle g (Fall 4 in Abschnitt 1, vgl. Kurve IV in Abb. 1) erörtert werden. Präzis formuliert ist er dadurch definiert, daß es zu jedem g bzw. zu jedem $g < g'$ ein System von ξ_i -Werten gibt, so daß

$$\Delta G_K = g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug} \leq 0. \quad (14)$$

Wir diskutieren zunächst den Fall, daß die Ausgangsphase untersättigt ist ($\mu > \mu_0$, Fall 2). Die maximale Größe der kristallinen Phase ist dann gegeben durch $\Delta G_K(g'(\xi_i)) = 0$, also durch

$$g'(\xi_i) = \frac{\Psi_{Ug'} - (\Psi_{g'} + \Psi_{g'U})}{\mu - \mu_0}; \quad (15)$$

$g'(\xi_i)$ liegt im allgemeinen im submikroskopischen Bereich und muß von Fall zu Fall bestimmt werden. Die keimlose Phasenumwandlung von Flüssigkeiten in Hohlräumen auf einer Oberfläche wurde bereits von TURNBULL¹⁶ behandelt. Seine Ergebnisse können mit geringfügigen Abänderungen, die durch die Unterschiede zwischen Flüssigkeits- und Kristallkeimbildung bedingt sind, auf Kristallkeime übertragen werden. Wir wollen hier nur kurz die Bedingungen für die keimlose Kristallisation im Fall der oben betrachteten Phasenbegrenzung (quadratisches Prisma) auf einer ebenen Unterlage ermitteln. Es ist

$$g' = \frac{l^2 \sigma_U - (l^2 + 4lh) \sigma - l^2 \sigma_g - 4l(\kappa + \kappa_g) - 4(\varepsilon + \varepsilon_g)}{\mu - \mu_0}. \quad (15a)$$

¹⁶ D. TURNBULL, Kinetics of heterogeneous nucleation. J. Chem. Physics 18 (1950) 198–203.

Soll $g' > 0$ sein, so muß also

$$\sigma_U > \left(1 + 4 \frac{h}{l}\right) \sigma + \sigma_G + \frac{4}{l} (\kappa + \kappa_G) - \frac{4}{l^2} (\varepsilon + \varepsilon_G)$$

sein. Für die Bildung einer monoatomaren Schicht ($h = h_1 \ll l$) bedeutet dies bei nicht zu kleinen l -Werten, so daß der Beitrag der freien Kanten- und Eckenenthalpien vernachlässigt werden kann, daß

$$\sigma_U > \sigma + \sigma_G \quad (16a)$$

sein muß, für die Entstehung einer n -atomaren Schicht [$h = (n-1)b$]:

$$\sigma_U > \left[1 + 4 \frac{(n-1)b}{l}\right] \sigma + \sigma_G. \quad (16b)$$

Für eine zweiatomare Schicht ($n = 2$) und kleine g , z. B. für $l = h = b$ ($g = 8$ im einfach kubischen Gitter, $g = 4$ im NaCl-Gitter) bedeutet dies

$$\sigma_U > 5 \sigma + \sigma_G. \quad (16c)$$

Bei großen g -Werten kann die Bedingung (16b) auch für kleinere σ_U -Werte erfüllt sein; so ist z. B. für $l = 4b$ ($g = 32$ bzw. 16) (16b) erfüllt, wenn $\sigma_U > 2 \sigma + \sigma_G$ ist. Es scheint demnach, daß auf der Unterlage im Fall $\sigma + \sigma_G < \sigma_U < 5 \sigma + \sigma_G$ bei kleinem g zwar nur eine einatomare Schicht entstehen kann, daß sich jedoch mit zunehmender Ausdehnung (g) auf dieser Schicht sukzessive auch zwei- und mehratomare Schichten bilden können. Dies trifft jedoch nicht zu, da die auf die einatomare Schicht auftreffenden Teilchen eine veränderte Unterlage vorfinden, die nicht mehr die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_U , sondern σ besitzt¹⁷. Daher kann sich — im Rahmen dieser Theorie, vgl. die Einschränkung¹⁷ — keine zweite Atomlage mehr bilden, mehratomare Schichten können nur entstehen, wenn $\sigma_U \geq 5 \sigma + \sigma_G$ wird. Der Zusammenhang zwischen σ , σ_G und σ_U und der chemischen Potentialdifferenz einerseits und den maximalen

¹⁷ Genau genommen ist natürlich die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_U der neuen Oberfläche nicht mit σ identisch, da sich die Unterlagenkräfte stark auf sie auswirken, so daß $\sigma < \sigma_U' < \sigma_U$. Dies kann in unserer Betrachtungsweise nicht zum Ausdruck kommen, da sie keinen Einfluß von verschiedenen Ebenen (σ bzw. $\sigma_U - \sigma_G$) aufeinander vorsieht. Die Aussagen über die Dicke der Adsorptionsschicht haben daher nur qualitativen Charakter. Sie geben nur eine untere Grenze an, z. B.¹⁸, die untere Grenze der maximal möglichen Dicken; die obere Grenze ist durch die Schnelligkeit des Abfalls von σ_U' auf σ_U mit zunehmender Dicke der Adsorptionsschicht bestimmt.

Abmessungen der „kristallinen“ Phase andererseits ergibt sich mit $g = \frac{V}{v} = \frac{l^2 h}{v}$ (v = Volumen pro Gitterbaustein) aus (15a) zu

$$\sigma_U = \left(1 + 4 \frac{h}{l}\right) \sigma + \sigma_G + \frac{h}{v} (\mu - \mu_0). \quad (17)$$

Vergleichen wir die Bedingungen (16) für die Existenz eines $g' > 0$ mit (15), so erkennen wir, daß mit $l \rightarrow \infty$ auch $g' \rightarrow \infty$ geht, d.h. *wenn überhaupt eine ein- oder mehratomare kondensierte Schicht entstehen kann, so bedeckt sie die Unterlage vollkommen.*

Wir können daher $l \rightarrow \infty$ setzen und erhalten damit aus (17) für die bei gegebenem $\sigma, \sigma_G, \sigma_U$ und $\mu - \mu_0$ maximale mögliche Dicke der Oberflächenschicht

$$h = v \frac{\sigma_U - \sigma_G - \sigma}{\mu - \mu_0}. \quad (18)$$

Diese Beziehung gilt auch unter Berücksichtigung der freien Kanten- und Eckenenthalpie. Aus ihr ist ersichtlich, daß die Schichtdicke unterhalb der durch die Bedingungen (16) festgelegten Grenze bei gegebenen $\sigma, \sigma_G, \sigma_U$ und μ durch Veränderung von μ_0 weitgehend beeinflußt werden kann. Kann z. B. die Mutterphase als ideales Gas betrachtet werden, so ist $\mu_0 = kT \ln p + B(T)$ [p = Dampfdruck, $B(T)$ = mit zunehmender Temperatur T abnehmende Funktion] und man erkennt, daß h durch Druckverminderung (bei konstanter Temperatur) oder Temperaturerhöhung (bei konstantem Druck) herabgesetzt werden kann. Dabei ist zu beachten, wie bereits früher erwähnt, daß h im Fall einer einatomaren Schicht nicht verschwindet, sondern einen endlichen vom Verhältnis $\frac{\sigma}{\mu}$ abhängigen Wert besitzt. Unter diesem Wert verlieren unsere Betrachtungen ihren Sinn, an ihre Stelle treten dann zweckmäßiger die üblichen Adsorptionstheorien. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang nur die Arbeiten von BLIZNAKOV¹⁸, HERRING¹⁹ und KNACKE und STRANSKI²⁰, die sich mit der Beziehung zwischen Adsorptionszustand (Bedeckungsgrad der Unterlage) und der spezifischen freien Oberflächenenthalpie beschäftigen.

¹⁸ G. BLIZNAKOV, Der Einfluß der Adsorption auf die Gleichgewichtsform und die Bildungsenergie von Kristallen. Bull. Acad. Sci. Bulg. (Série Physique) **3** (1952) 23–41; C. R. Acad. Bulg. Sci. **6** (1953) 13–16; Kristallwachstumsformen und der Einfluß der Adsorption auf die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit. Bull. Acad. Sci. Bulg. (Série Physique) **4** (1954) 135–152.

¹⁹ C. HERRING, The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems. In R. GOMER and G. S. SMITH, Structure and Properties of Solid Surfaces. University Chicago Press 1953, 5–72.

²⁰ O. KNACKE und I. N. STRANSKI, Kristalltracht und Adsorption. Z. Elektrochem. **60** (1956) 816–822.

Der Fall $\Delta G_K < 0$, $\mu_0 < \mu$ führt also auf ein- oder mehrmolekulare kondensierte Adsorptionsschichten, deren Dicke im wesentlichen von σ_U und σ sowie σ_G abhängt. Ihre Struktur ist bestimmt durch die Art der Unterlage und die Werte, die σ , σ_G und σ_U und μ für die kristalline, amorphe oder flüssige Phase annehmen. Bei nichtkristallinen Unterlagen ist mit einer nichtkristallinen Struktur der Adsorptionsschicht zu rechnen, bei kristallinen Unterlagen kann zumindest in der ersten und zweiten Atomlage eine kristalline Struktur erwartet werden. Dafür sprechen z. B. die Beobachtungen von SCHLIER und FARNSWORTH²¹, die aus der Reflexion langsamer Elektronen an dünnsten N₂- und O₂-Adsorptionsschichten auf Cu- und Ni-Einkristallflächen auf eine der Unterlage angepaßte Struktur schließen, während dickere Schichten keine kristalline Ordnung mehr zeigen.

Wir wollen noch zwei wichtige Schlüsse aus diesen Überlegungen ziehen:

1. Eine Oberfläche, die mit einer Phase in Berührung steht, welche im kristallinen (bzw. amorphen oder flüssigen) Zustand eine wesentlich geringere spezifische freie Oberflächenenthalpie besitzt wie die Oberfläche, ist mit einer ein- oder mehrmolekularen (kondensierten) Schicht dieser Substanz bedeckt. Die Dicke dieser Schicht kann durch Verkleinerung des chemischen Potentials der Phase, bei Gasen z. B. durch Druckverminderung oder Temperaturerhöhung, herabgesetzt werden, und zwar zumindest so weit, daß nur eine monoatomare Schicht zurückbleibt, die auf Kristallen in den bisher bekannten Fällen die Periodizität der Unterlage besitzt. Permanente Gase wie N₂, O₂, H₂ oder die Edelgase besitzen im festen und flüssigen Zustand sehr geringe σ -Werte, bei Edelgasen z. B. schwanken sie zwischen etwa 15 (Ne) und 70 (Xe) erg · cm⁻². Daher sind die unter den üblichen experimentellen Bedingungen vorliegenden Oberflächen nach Berührung mit diesen Gasen stets mit einer ein- oder mehrmolekularen kondensierten Schicht der entsprechenden Gase überzogen, die in vielen Fällen selbst unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen nicht beseitigt werden können (s. z. B.²¹). Die saubersten Bedingungen bei Untersuchungen der Kristallabscheidung auf Oberflächen liegen dann vor, wenn die Oberfläche erst in der reinen Mutterphase hergestellt wird, z. B. durch Spalten in der Schmelze, oder wenn zumindest das chemische Potential der neben der zu untersuchenden Substanz vorhandenen Verun-

²¹ A. E. SCHLIER and H. E. FARNSWORTH, Low energy electron diffraction investigation of chemisorbed gases on the (100)-faces of copper and nickel single crystals. J. Appl. Physics **25** (1954) 1333–1336.

reinigungen mit kleineren σ -Werten im kondensierten Zustand so klein ist, daß vor und während des Abscheidungs Vorganges keine merkliche Menge der Verunreinigungen kondensiert. Bei der Kristallabscheidung durch Aufdampfung im Vakuum kann dies durch dauernde und vorübergehende Erzeugung eines geringen Restgasdruckes ($p < 10^{-8}$ Torr) mit Hilfe von Pumpen oder Gettern und durch genügend starke Erhöhung der Oberflächentemperatur gegenüber der der Umgebung erreicht werden.

2. Die Dicke der kondensierten FremdadSORPTIONSSCHICHT auf einer Oberfläche wächst mit deren spezifischen freien Oberflächenenthalpie σ_U . Um sie alle auf die gleiche Größe herabzusetzen, ist bei Oberflächen mit großen σ_U eine stärkere Temperaturerhöhung oder Gasdruckerniedrigung erforderlich als bei Oberflächen mit kleinem σ_U . Dies kann einer der Gründe sein, warum Kristalle mit großer Härte — die Härte geht im allgemeinen parallel mit σ_U — unter bestimmten Versuchsbedingungen schlechteres Orientierungsvermögen für die auf ihnen niedergeschlagenen Kristalle besitzen wie Kristalle mit kleiner Härte, was z. B. in höheren Mindesttemperaturen für epitaxiales Wachstum beim Aufdampfverfahren zum Ausdruck kommt.

Es ist jetzt noch der Fall $\Delta G_K \leq 0$, $\mu < \mu_0$ zu untersuchen. Da $\Delta G_K = g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug}$, ist dieser Fall nur dann realisierbar, wenn

$$\Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug} \leq 0 \quad (19)$$

ist. Wäre nämlich $\Psi = \Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug} > 0$, so läge der in Abschnitt 2 behandelte Fall vor, da Ψ mit abnehmendem g langsamer abnimmt als $|g(\mu - \mu_0)|$, so daß bei kleinen g -Werten $\Delta G_K > 0$ wird. Ein Phasenübergang ohne Keimbildung kann also nur dann stattfinden, wenn Bedingung (19) erfüllt ist, jedoch nicht allgemein, wie gelegentlich zur Deutung des epitaxialen Wachstums angenommen wurde²². Ist $\Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug} > 0$, so kann bei sehr hoher Übersättigung $\mu - \mu_0$ höchstens der Fall der „athermischen Keimbildung“ (athermal nucleation) nach TURNBULL²³ eintreten, bei dem die Übersättigung so hoch, und damit die Keimgröße so klein ist, daß die bereits in der Mutterphase auf Grund statistischer Schwankungen vorhandenen Teilchenaggregate die Keimgröße besitzen und damit als Keime wirken. Die Bedingung (19)

²² H. MAYER, Physik dünner Schichten II. Wissensch. Verlagsges. Stuttgart 1955, S. 115.

²³ I. C. FISHER, J. H. HOLLOMON and D. TURNBULL, Nucleation. J. Appl. Physics **19** (1948) 775—784.

bedeutet in unserem Beispiel $\sigma_U \leq \left(1 + 4 \frac{l}{l'}\right) \sigma + \sigma_G$ und führt damit unmittelbar auf den im letzten Abschnitt betrachteten Fall zurück [vgl. (16)]: Es bilden sich zunächst je nach der Größe von σ_U , σ und σ_G mono- oder mehrmolekulare Schichten, deren Oberfläche die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ'_U ($\sigma < \sigma'_U < \sigma_U$) besitzt. Erfüllt diese Oberfläche die Bedingung (19) nicht mehr, so wird $\Delta G > 0$ und das weitere Wachstum kann nur noch durch Keimbildung erfolgen (s. Fall 3, Abschnitt 1 und Kurve III in Abb. 1), wie sie in Abschnitt 2 diskutiert wurde (vgl. Abb. 3c). Da $\sigma'_U \neq \sigma$ und $\sigma'_G \neq 0$, handelt es sich dabei im



Abb. 3. Die verschiedenen Wachstumsmechanismen:

- a) VOLMER-WEBER-Mechanismus, b) FRANK-VAN-DER-MERWE-Mechanismus,
c) STRANSKI-KRASTANOV-Mechanismus

allgemeinen um räumliche Keimbildung, nur wenn $\sigma'_U \approx \sigma + \sigma'_G$ ist, bilden sich Flächenkeime. Der in Abschnitt 1 erwähnte Fall 4 (vgl. Kurve IV in Abb. 1), nach dem in keinem Stadium der Abscheidung eine Keimbildung notwendig wäre, ist daher nicht realisierbar.

Zu einem speziellen Beispiel des Falles 3, der Abscheidung eines Ionenkristalls mit NaCl-Struktur auf der $\{100\}$ -Ebene eines anderen Kristalls mit NaCl-Struktur gleicher Gitterkonstante, jedoch doppelter Ionenladung — also etwa vierfacher spezifischer freier Oberflächenenthalpie — liegen explizite Rechnungen von STRANSKI und KRASTANOV auf atomistischer Basis vor²⁴. Sie finden, daß sich auf einer monotonischen Oberflächenschicht, die bereits im untersättigten Zustand vorhanden ist, räumliche Keime von etwa zwei Atomlagen Dicke bilden. Ihr Ergebnis kann jedoch nicht, wie es gelegentlich angedeutet

²⁴ I. N. STRANSKI und L. KRASTANOV, Zur Theorie der orientierten Abscheidung von Ionenkristallen aufeinander. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIb **146** (1938) 797–810.

wurde^{25, 26}, auf das orientierte Aufwachsen beliebiger Kristallpartner verallgemeinert werden; es ist, wie unsere Betrachtungen zeigen, auf die Fälle beschränkt, in denen $\sigma_U > \sigma + \sigma_G$ ist. Zwei experimentelle Beispiele aus neuerer Zeit mögen unsere Überlegungen noch erläutern:

1. Das elektrische Widerstandsverhalten dünnster noch nicht zusammenhängender K-Schichten, die auf gut ausgeheizte, tiefgekühlte Quarzglasoberflächen in einem Vakuum von 10^{-8} Torr langsam aufgedampft wurden (5–20 Å/min), läßt sich nach NOSSEK²⁷ durch Annahme von K-Inseln monoatomarer Höhe deuten, dagegen nicht oder wesentlich schlechter durch körnige K-Aggregate. Dies ist verständlich, da bei den extrem sauberen Versuchsbedingungen sich höchstens eine monoatomare Gasschicht auf der Unterlage bilden kann, so daß die spezifische freie Oberflächenenthalpie der Unterlage nicht wesentlich unter dem theoretischen Wert liegen kann, der angenähert gleich dem des kristallinen SiO_2 , nämlich $980 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist²⁸. Die spezifische freie Oberflächenenthalpie von K liegt dagegen bei 100 bis $200 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, so daß selbst bei großem σ_G $\sigma_U > \sigma + \sigma_G$ ist und sich also eine monoatomare K-Schicht bilden muß. Analoges gilt für Alkalimetallatome auf hochschmelzenden Metallen. Der zweite Befund von NOSSEK, daß schon dünnste zusammenhängende K-Schichten aufgeraut sind, ist ebenfalls verständlich, da die Keimbildung auf einer atomaren Anfangsschicht im allgemeinen in dreidimensionalen Keimen erfolgt.

2. Beim Aufdampfen (10 Å/min) von Metallen auf Silbereinkristalle in einem Vakuum von 10^{-4} Torr bei Zimmertemperatur fand NEWMAN³⁰, daß Au, Cu und Ni dreidimensionale Keime bilden, Ag bis zu einer mittleren Schichtdicke von 50 Å in monoatomaren Schichten aufwächst, während Pb und Tl bis zu einer mittleren Schichtdicke von 3–4 Å monoatomare Schichten bilden, deren Gitterkonstante nur wenig von der des massiven Materials abweicht, bei weiterem Wachs-

²⁵ M. VOLMER¹⁴, S. 193.

²⁶ H. SEIFERT³, S. 361.

²⁷ R. NOSSEK, Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium. Z. Physik **142** (1955) 321–333.

²⁸ J. W. AXELSON and E. L. PIRET, Crushing of single particles of crystalline quartz. Ind. Eng. Chem. **42** (1950) 665–670.

²⁹ J. W. TAYLOR, The surface energies of the alkali metals. Phil. Mag. [7] **46** (1955) 867–876.

³⁰ R. C. NEWMAN, The initial stages of growth of thin metal films on a silver single crystal substrate. Phil. Mag. [8] **2** (1957) 750–760.

tum dagegen dreidimensionale Aggregate. Dies ist nach den bisherigen Vorstellungen vom epitaxialen Wachstum, die die Übereinstimmung der Atomanordnung und der Atomabstände in der Grenzfläche sowie die chemische Verwandtschaft der Partner in den Mittelpunkt stellen, vollkommen unverständlich. Denn nach diesen sollte eher Au und Cu, deren Bindungszustand und Gitterkonstanten sich wesentlich weniger von den entsprechenden Größen des Ag unterscheiden (Wertigkeit 1, $\frac{\Delta d}{d} = 0,25\%$ bzw. $11,5\%$) wie die des Pb und Tl (Wertigkeit 2 und 4, bzw. 1 und 3 $\frac{\Delta d}{d} = 19\%$ bzw. 21%), in dünnster Schicht monoatomar aufwachsen. Unsere Überlegungen dagegen führen zwanglos zum Versuchsergebnis: Bei Pb und Tl beträgt σ etwa 400 bis 500 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, wenn wir die spezifische freie Oberflächenenthalpie des Kristalls ungefähr gleich der der Schmelze setzen und für diese die gemessenen Oberflächenspannungswerte³¹ verwenden. σ_{Pb} und σ_{Tl} sind also wesentlich kleiner als σ_{Ag} (1140 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ am Schmelzpunkt³²), so daß nach unseren Überlegungen eine monoatomare Schicht entstehen muß (vgl. dazu¹⁷). Dasselbe gilt bei Anwesenheit einer monoatomaren Adsorptionsschicht, da σ_{Ag} durch sie wohl kaum um mehr als die Hälfte verkleinert wird³³. Erfolgt die Aufdampfung hinreichend rasch (10 Å/min), so kann die Schicht weiterwachsen, jedoch wegen $\sigma'_G < \sigma + \sigma'_G$ nicht mehr in monoatomaren Schichten, sondern in Form von räumlichen Keimen. Bei langsamer Aufdampfung dagegen kann $\mu_0 < \mu$ werden, so daß infolge Untersättigung kein weiteres Schichtwachstum mehr möglich ist. Dies wurde tatsächlich von NEWMAN bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von 1 Å/min beobachtet, jedoch von ihm auf Oxydation zurückgeführt. Au, Cu ($\sigma = 1250$ bzw. 1820 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ am Schmelzpunkt³²) und Ni müssen in Übereinstimmung mit dem Experiment trotz der kleineren Gitterkonstantenunterschiede dreidimensionale Keime bilden, da für sie stets $\sigma_G < \sigma$ ist. Auf die weiteren Anwendungen unserer Betrachtungen zur Deutung der Erscheinungen beim epitaxialen Wachstum wird in Teil II der Arbeit eingegangen werden.

³¹ D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, Springer 1943, S. 1001.

³² K. HUANG and G. WYLLIE, On the surface free energy of certain metals. Proc. Physic. Soc. [London] A **62** (1949) 180–191.

³³ Aus der Beobachtung, daß Ag in monoatomaren Schichten aufwächst, ist zu schließen, daß die Abscheidung so erfolgt, wie wenn keine Adsorptionsschicht vorhanden wäre; wie dies unter den oben erwähnten Abscheidungsbedingungen zu verstehen ist, wird im Teil II klargestellt werden.

Zusammenfassung

Die Kristallabscheidung an Oberflächen wird thermodynamisch untersucht. Dieses Verfahren hat zwar gegenüber der atomistischen Betrachtung einfacher Modelle den Nachteil, zu keinen quantitativen Aussagen zu gelangen, da wesentliche in ihm enthaltene Parameter — die streng genommen nur für eine große Gesamtheit von Teilchen definiert sind — im allgemeinen nicht bekannt sind bzw. im submikroskopischen Bereich stark von ihrem makroskopisch definierten Wert abweichen können und nicht mehr unabhängig voneinander sind, z. B. die spezifische freie Oberflächen- und Grenzflächenenthalpie einer monomolekularen Schicht auf einer Oberfläche. Es hat dagegen den Vorteil, daß seine qualitativen Aussagen allgemein gültig sind, wodurch unzulässige Verallgemeinerungen von Ergebnissen an speziellen Modellen vermieden werden. Die wichtigsten dieser qualitativen Aussagen sind in etwas vereinfachter Form: Kristallabscheidung ist nicht nur bei Übersättigung ($\mu_0 > \mu$), sondern auch bei Untersättigung ($\mu_0 < \mu$) der Mutterphase möglich, wenn die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_σ der Unterlage größer als die Summe von spezifischer freier Oberflächenenthalpie σ und spezifischer freier Grenzflächenenthalpie σ_g des abzuschheidenden Kristalls ist. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht ist auf submikroskopische Dimensionen beschränkt und hängt vom Verhältnis dieser Größen und von der Untersättigung ab. Eine makroskopische Abscheidung ist nur bei Übersättigung möglich. Hier sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. $\sigma_\sigma > \sigma + \sigma_g$: Es entsteht zunächst — je nach dem Verhältnis der drei Größen — eine ein- oder mehrmolekulare Oberflächenschicht, wozu ebenso wenig wie im Falle $\mu_0 < \mu$ eine Keimbildung erforderlich ist. Das weitere Wachstum kann nur durch Bildung von im allgemeinen dreidimensionalen Keimen auf der dadurch entstandenen neuen Oberfläche erfolgen.

2. $\sigma_\sigma = \sigma + \sigma_g$: Auf der Unterlage bilden sich Flächenkeime; auf der dadurch entstehenden monomolekularen Schicht erfolgt die Keimbildung im allgemeinen dreidimensional, wenn $\sigma_g \neq 0$ ist; wenn $\sigma_g = 0$, zweidimensional.

3. $\sigma_\sigma < \sigma + \sigma_g$: Unmittelbar auf der Unterlage wachsen dreidimensionale Keime auf.

Die Keinform kann bei der Keimbildung auf Einkristallen im allgemeinen nicht aus dem WULFFschen Satz, sondern nur aus dem GIBBSschen Minimumsprinzip ermittelt werden. Aus diesen Ergebnissen lassen sich eine Reihe von wichtigen Folgerungen, insbesondere für das epitaxiale Wachstum ziehen, die jedoch zum größten Teil erst in der zweiten Hälfte der Arbeit nach der Diskussion der Keimbildungswahrscheinlichkeit erörtert werden sollen.

Die vorliegende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Universität München durchgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. ROLLWAGEN, danke ich für die stete Förderung der Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Firma Siemens u. Halske und der Firma Leitz bin ich für die Bereitstellung von Geräten und Einkristallmaterial für den experimentellen Teil der Arbeit, der an anderer Stelle diskutiert wird, zu Dank verpflichtet.

II. Physikalisches Institut der Universität München

Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. II

Von ERNST BAUER *

Mit 14 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. Januar 1958)

Abstract

The conditions are discussed for which the crystal nucleation on a surface may be described by a formula for the probability of nucleation. A highly simplified example is used to calculate the probability of nucleation and to compare it with the experiment. The influence of parameters which are not considered in the theory is discussed. These parameters are structure defects, surface structure of the substrate, and the formation of adsorption layer of atoms of different kind. Finally, the epitaxial crystal formations are discussed, with special consideration given the different characteristic temperatures.

Auszug

Es werden die Voraussetzungen diskutiert, unter denen für die Kristallkeimbildung auf einer Oberfläche eine den üblichen Formeln für die Keimbildungswahrscheinlichkeit analoge Beziehung gilt. Für ein stark vereinfachtes Beispiel wird die Keimbildungswahrscheinlichkeit berechnet und mit dem Experiment verglichen. Der Einfluß der von der Theorie nicht berücksichtigten Parameter, insbesondere der Gitterfehler und der Oberflächenstruktur der Unterlage sowie von FremdadSORPTIONSSCHICHTEN wird erörtert. Den Abschluß bildet eine Diskussion der epitaxialen Abscheidung unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen bei ihr auftretenden charakteristischen Temperaturen.

1. Die Keimbildungswahrscheinlichkeit

Die bisher vorliegenden quantitativen^{1,2} und qualitativen³ Diskussionen der Keimbildungswahrscheinlichkeit von Kristallen auf Oberflächen gehen entweder von einer formalen Erweiterung der

¹ D. TURNBULL and B. VONNEGUT, Nucleation catalysis. Ind. Engng. Chem. **44** (1952) 1292–1298.

² G. M. POUND, M. T. SIMNAD and L. YOUNG, Heterogeneous nucleation of crystals from vapor. J. Chem. Physics **22** (1954) 1215–1219.

³ E. BAUER, Struktur und Wachstum dünner Fluoridaufdampfschichten. Physik. Verh. **8** (1954) 176–177; Untersuchungen zur Epitaxie. Z. Kristallogr. **107** (1956) 265–289.

* Z. Zt. Michelson Laboratory, China Lake, California, USA.

Formeln für die Keimbildungswahrscheinlichkeit von Flüssigkeiten auf Oberflächen^{1,2} oder der Keimbildungswahrscheinlichkeit von Kristallen im Inneren einer Phase³ aus. Dabei steht speziell der Oberflächen-diffusionsvorgang² bzw. die freie Grenzflächenenthalpie^{1,3} im Mittelpunkt der Betrachtungen, die jedoch nicht die allgemeinen Voraussetzungen erkennen lassen, unter denen die Formeln gelten. Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die üblichen Methoden zur Ableitung der Formeln für die Keimbildungswahrscheinlichkeit im Inneren einer Phase („homogene Keimbildung“), wie sie z. B. von VOLMER und WEBER⁴, BECKER und DÖRING⁵, FRENKEL⁶ und KAISCHEW⁷ angegeben wurden, kritisch untersucht und am Beispiel des FRENKELSchen Verfahrens auf die Keimbildung an Grenzflächen („heterogene Keimbildung“) erweitert. Da unter gewissen Voraussetzungen (siehe unten) die Rechnungen — von geringfügigen Unterschieden abgesehen — in beiden Fällen gleich verlaufen, sollen sie hier nicht dargestellt, sondern nur das Ergebnis und die in ihm steckenden Voraussetzungen angegeben werden. Für die Keimbildungswahrscheinlichkeit I , d. h. die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit gebildeten Keime, ergibt sich:

$$I = \beta s(g^*) N_a \sqrt{-\frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K(g)}{\partial g^2}\right)_{g=g^*}}{2\pi k T}} e^{-\frac{\Delta G_K(g^*)}{kT}} \quad (1)$$

Dabei ist β die Zahl der pro Längeneinheit auf den Keimrand aus der Adsorptionsschicht auftreffenden Einzelmoleküle, $s(g^*)$ die Länge des Keimrandes und N_a die Zahl der adsorbierten Einzelmoleküle pro Flächeneinheit. Die übrigen Größen haben die in Teil I⁸ angegebene Bedeutung.

Die Voraussetzungen, unter denen (1) abgeleitet wurde, sind:

1. Die Zahl der aus der Mutterphase auf den Keim auftreffenden Einzelmoleküle ist gegen die Zahl der aus der Adsorptionsschicht kommenden Einzelmoleküle vernachlässigbar. Dasselbe gilt für die

⁴ M. VOLMER und A. WEBER, Keimbildung in übersättigten Gebilden. Z. physik. Chem. **119** (1926) 277–301.

⁵ R. BECKER und W. DÖRING, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. Ann. Physik [5] **24** (1935) 719–752.

⁶ J. FRENKEL, Kinetic Theory of Liquids. Oxford, Clarendon Press 1947, S. 390.

⁷ R. KAISCHEW, Zur kinetischen Ableitung der Kristallkeimbildungswahrscheinlichkeit. Z. Elektrochem. **61** (1957) 35–37.

⁸ E. BAUER, Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen, I. Z. Kristallogr. **110** (1958) 372–394.

Zahl der in die Mutterphase wieder verdampfenden Einzelmoleküle im Verhältnis zu der der wieder in die Adsorptionsschicht „verdampfenden“.

2. Die Zahl der Einzelmoleküle ist groß gegen die Zahl der aus mehreren Molekülen bestehenden Teilchen.

3. Die Gesamtheit aller Teilchen in der Adsorptionsschicht verhält sich wie ein zweidimensionales, aus verschiedenen Molekülen in idealer Mischung bestehendes Gas. Ihre Bewegung ist eine Translation und eine Rotation um die Unterlagennormale, wobei letztere auf kristallinen Unterlagen beschränkt, auf nichtkristallinen Unterlagen frei ist.

4. Alle Teilchen besitzen ihre Gleichgewichtsform; zu ihrer Kennzeichnung genügt daher die Teilchengröße g .

5. Die Bausteine der aus mehreren Einzelmolekülen aufgebauten Teilchen besitzen im Mittel dasselbe chemische Potential wie im massiven Material. Jedem Teilchen der Größe $g \geq g_0$ kann eine freie Grenzflächen-, Oberflächen-, Kanten- und Eckenenthalpie zugeordnet werden, die wegen der durch Voraussetzung 4 festgelegten Form nur von g abhängig ist. g_0 ist dadurch festgelegt, daß ein Teilchen dieser Größe unmittelbar durch den Zusammenschluß von g Einzelmolekülen entsteht.

6. Alle auftretenden Größen können als Funktionen der kontinuierlichen Variablen g aufgefaßt werden.

7. Alle Teilchen, die größer sind als g' , wobei

$$g' \geq g^* + 2 \sqrt{\frac{2 k T}{-\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial g^2}\right)_{g=g^*}}}$$

werden aus dem System entfernt und die entsprechende Zahl von Einzelmolekülen wieder zugeführt.

8. Die Größenverteilung $f(g)$ ist stationär. Der Anlaufvorgang, der zu dieser stationären Verteilung führt, kann vernachlässigt werden.

9. Bei kleinen g -Werten ist die Teilchengrößenverteilung $f(g)$ mit der Teilchengrößenverteilung $N(g)$ im Gleichgewicht praktisch identisch.

Abgesehen von der Voraussetzung 1 und einem Teil der Voraussetzung 3 stecken diese Annahmen bereits in der Ableitung der Wahrscheinlichkeit für die homogene Keimbildung. Die durch diese Annahmen bedingten Einschränkungen (siehe z. B.⁹⁾ lassen sich daher

⁹ H. REISS, Recent developments in nucleation theory. Z. Elektrochem. 56 (1952) 459–464 und die dort angegebene Literatur.

unmittelbar übertragen, doch kommen dazu bei der heterogenen Keimbildung noch weitere:

Zu 8: Dies ist nur bei schneller Kondensation der Fall^{10,11}, bei langsamer Abscheidung, wie sie bei Epitaxie-Untersuchungen gelegentlich vorkommt, dagegen nicht.

Zu 7: Bei der homogenen Keimbildung können größere Kriställchen z. B. durch Sedimentation an die Phasengrenze wandern, die Zahl der Einzelmoleküle kann durch geeignete Molekülzufuhr konstant gehalten werden, so daß Voraussetzung 7 erfüllbar ist. Bei der heterogenen Keimbildung kann zwar die Zahl der Einzelmoleküle konstant gehalten werden, jedoch können die größeren Kriställchen nicht aus dem System entfernt werden. (1) ist daher nur richtig, wenn die Zahl der bereits vorhandenen Keime so klein ist, daß diese die Bildung weiterer Keime noch nicht merklich beeinflussen, d. h. wenn die Keimgröße klein ist gegen den Keimabstand.

Zu 3: Bei der homogenen Keimbildung ist die Beweglichkeit der Teilchen nur durch ihre Größe bestimmt, bei der heterogenen Keimbildung außerdem jedoch noch durch ihre Bindung an die Unterlage. Da diese mit der Keimgröße sehr rasch ansteigt, ist Voraussetzung 3 bei größeren Teilchen, wenn überhaupt, dann nur in sehr schlechter Näherung erfüllbar. Die zweite in Voraussetzung 3 steckende Annahme (beschränkte Rotation) ist nur bei der heterogenen Keimbildung auf kristallinen Unterlagen notwendig, da sonst einem Teilchen einer bestimmten Größe g keine bestimmten, in $\Delta G_K [\Delta G_K = g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gu} - \Psi_{ug}]$ steckenden Ψ_g - und Ψ_{gu} -Werte zugeordnet werden können. Sie kann als gut erfüllt betrachtet werden, da mit einer Drehung eines Teilchens eine unter Umständen erhebliche Zunahme seiner freien Grenzflächenenthalpie Φ_{gu} verbunden ist, wodurch eine derartige Bewegung bei den im Experiment im allgemeinen realisierten Temperaturen und freien Grenzflächenenthalpien äußerst unwahrscheinlich wird. Die Translationsbewegung zeigt gewisse Vorzugsrichtungen, die durch die von der Oberflächenstruktur abhängigen Minima der Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion gegeben sind (siehe z. B.¹²). Auf nichtkristallinen Unterlagen ist die Rotation der Teilchen um die Unterlagennormale frei, da diese Ψ_{gu} nicht verändert.

¹⁰ R. F. PROBSTEN, Time lag in the self-nucleation of a supersaturated vapor. *J. Chem. Physics* **19** (1951) 619–626.

¹¹ A. KANTROWITZ, Nucleation in very rapid vapor expansions. *J. Chem. Physics* **19** (1951) 1097–1100.

¹² H. MAYER, Physik dünner Schichten. II. Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1955.

Zu 2: Diese Bedingung ist häufig nicht erfüllt, da viele Substanzen in der Dampfphase nicht aus Einzelatomen bzw. -molekülen bestehen, sondern aus zwei oder mehreren Einzelmolekülen. So enthält z. B. der Dampf einer Reihe von Alkalihalogeniden entgegen früheren Untersuchungen nach neueren Beobachtungen¹³ einen erheblichen Prozentsatz von Molekülen, die aus zwei oder drei Einzelmolekülen aufgebaut sind.

Zu 1: Den Gültigkeitsbereich dieser Voraussetzung wollen wir für den Fall der Kristallabscheidung durch Aufdampfung im Hochvakuum auf eine atomar glatte Oberfläche abschätzen. Nach Voraussetzung 2, die wir auch auf die Mutterphase ausdehnen wollen, können wir uns dabei auf einmolekulare Teilchen beschränken. Die Zahl N_a der Einzelmoleküle pro Flächeneinheit in der Adsorptionsschicht ist bei sehr geringer Keimzahl durch das Gleichgewicht zwischen der Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit aus der Mutterphase auftretenden (N_D) und der der desorbierten Moleküle (N'_a) bestimmt. Da $N'_a = N_a v_a e^{\frac{\Delta G_a}{kT}}$ ^{12, 14}, wobei v_a die Schwingungsfrequenz des adsorbierten Moleküls und ΔG_a (< 0) die freie Adsorptionseenthalpie pro Molekül ist, wird

$$N_a = \frac{N_D}{v_a} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}}. \quad (2)$$

Beginnt die Keimbildung bereits vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes in der Adsorptionsschicht, so ergibt sich die Teilchendichte

$$N_a \text{ aus } \frac{dN_a}{dt} = N_D - N_a v_a e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}}, \text{ also} \\ N_a = \frac{N_D}{v_a} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} \left(1 - e^{-v_a e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} t} \right). \quad (2a)$$

Anstelle von (2) ist dann dieser Wert für N_a einzusetzen. Im folgenden wollen wir jedoch annehmen, daß N_a durch (2) gegeben sei (vgl. Voraussetzung 8).

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{N_1}{N_2}$ der Zahl N_1 der aus der Adsorptionsschicht auf einen Keim auftretenden Moleküle zur Zahl N_2 der aus der Mutterphase auf ihn treffenden betrachten wir zwei Grenzfälle:

¹³ R. C. MILLER and P. KUSCH, Molecular composition of alkali halide vapors. J. Chem. Physics **25** (1956) 860–876.

¹⁴ A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik. II, 2. Akadem. Verlagsges. Leipzig 1944, S. 1223.

a) Eine nichtkristalline Oberfläche mit geringer freier Aktivierungsenthalpie $\Delta G_D (< 0)$ für Oberflächendiffusion (richtungsunabhängige Oberflächendiffusion),

b) eine kristalline Oberfläche mit großer freier Aktivierungsenthalpie $\Delta G_D (< 0)$ für Oberflächendiffusion (richtungsabhängige Oberflächendiffusion), und zwar die $\{100\}$ -Fläche eines einfach kubischen, eines kubisch flächenzentrierten und eines NaCl-Gitters.

Die Keimform soll in beiden Fällen ein quadratisches Prisma der Länge l und der Höhe h sein, die Zahl der aus beliebiger Richtung aus der Mutterphase auftreffenden Moleküle soll klein gegen die Zahl der senkrecht auftreffenden sein. Im Fall a) wollen wir die Adsorptionsschicht als zweidimensionales Gas mit MAXWELLScher Geschwindigkeitsverteilung betrachten. Dann ist die Zahl der pro Längeneinheit auftreffenden Moleküle der Masse M

$$\frac{N_1}{4l} = \beta = N_a \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} = \frac{1}{v_a} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} N_D e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} = \gamma_1 N_D e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}}, \quad (3a)$$

woraus sich mit (2) ergibt:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\beta 4l}{N_D l^2} = \frac{1}{l} \frac{4}{v_a} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}}.$$

Für eine mittlere Keimgröße zeigt Abb. 1 die Abhängigkeit von ΔG_a und T . Da N_2 gegen N_1 sicher vernachlässigt werden kann, wenn $N_1 > 100 N_2$, und mit guter Näherung, wenn $N_1 > 10 N_2$, können wir aus Abb. 1 entnehmen, daß bei 600°C nur die adsorbierten Moleküle berücksichtigt werden müssen, wenn $|\Delta G_a| \gtrsim 10000 \text{ cal/Mol}$ ist, bei 100°C muß $|\Delta G_a|$ nur $\gtrsim 5000 \text{ cal/Mol}$ sein und bei -200°C genügen schon 1000 cal/Mol . Da ΔG_a in den bei der Kristallabscheidung interessierenden Fällen im allgemeinen in der Größenordnung 10000 cal/Mol liegt, ist die Voraussetzung im gesamten diskutierten Temperaturbereich erfüllt.

Im Fall b) müssen wir berücksichtigen, daß die freie Aktivierungsenthalpie für Oberflächendiffusion richtungsabhängig ist, in unserem Beispiel (vgl. Abb. 2) erfolgt sie bevorzugt in den Richtungen $[010]$, $[001]$, $[0\bar{1}0]$ und $[00\bar{1}]$ (vgl. Abb. 2a) bzw. $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[01\bar{1}]$ und $[0\bar{1}\bar{1}]$ (vgl. Abb. 2b, c), wobei alle vier Richtungen gleichwertig sind. Die Zahl $N_1/4$ der auf eine Keimkante der Länge l pro Zeiteinheit auftreffenden Moleküle ist nach der elementaren kinetischen Gastheorie $\frac{1}{4} l w N_a$ (vgl. Abb. 2 d, f) bzw. $2 \cdot \frac{1}{4} \cdot l \cdot \frac{w}{\sqrt{2}} N_a$ (vgl. Abb. 2e), da auf Grund der Gleichwertigkeit der vier $\langle 001 \rangle$ - bzw. $\langle 011 \rangle$ -Richtungen ein Viertel

der in den Rechtecken bzw. in den beiden Parallelogrammen der Seitenlängen l und w (mittlere Molekülgeschwindigkeit) enthaltenen Moleküle auf die Kante treffen. Die Geschwindigkeit w ergibt sich aus

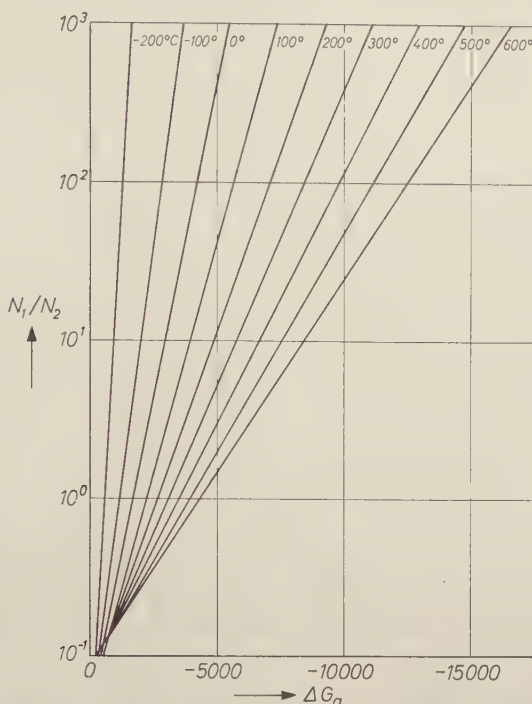


Abb. 1. Abhängigkeit des Verhältnisses N_1/N_2 der Zahl der aus der Adsorptions-schicht auf einen Kristall mit quadratischer Grundfläche (Seitenlänge $l = 10 \text{ \AA}$) auftretenden Moleküle zu der der unmittelbar aus der Mutterphase auf ihn fallenden. Parameter: Unterlagentemperatur T , $\nu_a = \nu_{\text{Kronglas}}^{\text{grenz}} \approx 10^{13}$, $M = M_{\text{LiF}} = 25,94 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

der Zeit, die ein Molekül braucht um von einer Potentialmulde in die nächste zu springen, d. h. um den Weg $\lambda = a$ (bzw. $\frac{a}{\sqrt{2}}$ bzw. $\frac{a}{2\sqrt{2}}$) zurückzulegen, nämlich $\tau = \frac{1}{\nu_a} e^{-\frac{\Delta G_D}{kT}}$ (siehe z. B.¹⁵, S. 413). Zusammen mit (2) erhalten wir so

$$\frac{N_1}{4l} = \beta = \frac{1}{4} a \nu_a N_a e^{\frac{\Delta G_D}{kT}} = \frac{a}{4} e^{\frac{\Delta G_D}{kT}} N_D e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} = \gamma_2 N_D e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}}, \quad (3b)$$

also

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{a}{l} e^{-\frac{\Delta G_a - \Delta G_D}{kT}}.$$

¹⁵ O. KNACKE und I. N. STRANSKI, Die Theorie des Kristallwachstums. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **26** (1952) 413.

Fordern wir wieder $\frac{N_1}{N_2} > 100$ bzw. 10, so ergibt sich für eine mittlere Keimgröße ($l = 4a$) für $\Delta G_a - \Delta G_D$ die Bedingung $|\Delta G_a - \Delta G_D| > 11,9T$ bzw. $7,3T$ (cal/Mol). Da bei der Oberflächendiffusion auf Gleichgewichtsflächen (Flächen minimaler spezifischer freier Oberflächenenthalpie) im allgemeinen $|\Delta G_D| < \frac{1}{3} |\Delta G_a|$ ist, können wir in diesem Fall

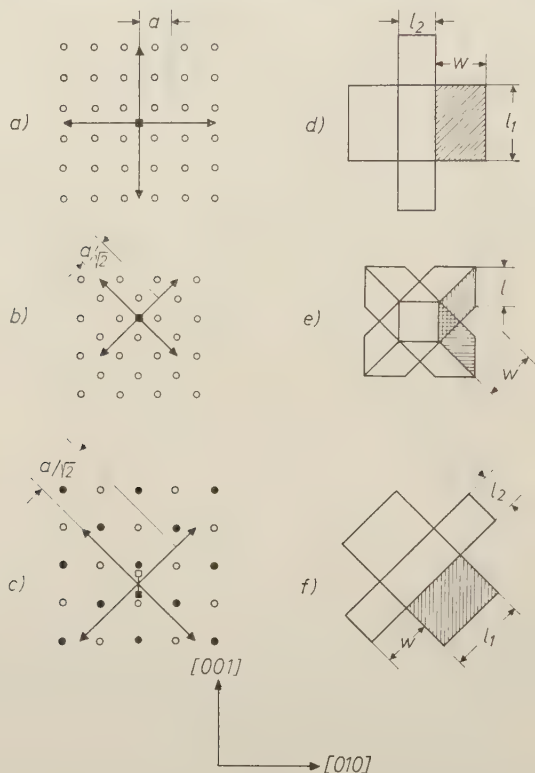


Abb.2. Richtungen bevorzugter Oberflächendiffusion auf einer $\{100\}$ -Fläche a) eines einfach kubischen Kristalls, b) eines kubisch flächenzentrierten Kristalls und c) eines Kristalls mit NaCl-Struktur. Die Abbildungen d bis f zeigen die „Einzugsgebiete“ verschieden begrenzter Kristalle auf diesen Flächen

auch schreiben, indem wir gleichzeitig einen mittleren Wert $9,6T$ zwischen $11,9T$ und $7,3T$ wählen:

$$|\Delta G_a| > 12T \text{ (cal/Mol)} .$$

Diese Bedingung ist in den praktisch interessierenden Fällen im allgemeinen noch besser erfüllt als im Fall a), so daß der erste Teil der Voraussetzung 1 als allgemein zulässig erscheint. Dasselbe gilt für den

zweiten Teil, da die Verdampfungswahrscheinlichkeit in die Mutterphase $W_2 \sim e^{\frac{\Delta G_v}{kT}}$ ($\Delta G_v < 0$ freie Sublimationsenthalpie pro Molekül), in die Adsorptionsschicht $W_1 \sim e^{\frac{\Delta G_v - \Delta G_a}{kT}}$ ist, so daß $\frac{W_1}{W_2} \sim e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}}$, woraus sich größenordnungsmäßig dieselben Verhältnisse ergeben wie für die Kondensation. Für die Kristallabscheidung durch Aufdampfen im Hochvakuum erhalten wir mit den Werten für N_a (2) und β (3a), (3b) für die Keimbildungswahrscheinlichkeit I aus (1)

$$I = \gamma s(g^*) \frac{1}{v_a} N_D^2 \sqrt{-\frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial g^2}\right)_{g=g^*}}{2\pi kT}} e^{-\frac{\Delta G_K(g^*) + 2\Delta G_a}{kT}}. \quad (4)$$

Der Faktor γ ist dabei im wesentlichen durch den Oberflächen-diffusionsmechanismus bestimmt, bei kristallinen Unterlagen hängt er auch noch von der Keimform und der Keimorientierung zur Unterlage ab (vgl. Abb. 2d–f), ist also für Keime in verschiedener Orientierung verschieden. v_a liegt in der Größenordnung 10^{12} bis 10^{13} ; der genaue Wert hängt von der Bindung des Moleküls an die Unterlage ab. N_D ergibt sich aus der meßbaren Aufdampfgeschwindigkeit und der Geometrie der Anordnung oder kann direkt gemessen werden, z. B. mit einer LANGMUIR-Sonde. ΔG_a kann durch Adsorptionsuntersuchungen ermittelt werden. Die Größen $s(g^*)$, $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial g^2}\right)_{g=g^*}$ und $\Delta G_K(g^*)$ können prinzipiell, wie in Teil I, Abschnitt 2 beschrieben, bestimmt werden. Praktisch ist es jedoch bei kristallinen Unterlagen außerordentlich schwierig und nur in einfachen Fällen angenähert möglich.

Dies ist jedoch nicht die einzige Schwäche der Theorie. Formel (4) gilt voraussetzungsgemäß nur im stationären Zustand, d. h. nach dem Abschluß des Anlaufvorgangs bei konstantem N_a (horizontaler Teil der Kurve I in Abb. 3) und gibt die Zahl der in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit des jeweils noch unbedeckten Teils der Unterlage gebildeten Keime an. I ist jedoch nicht meßbar, sondern nur die Zahl

$$J(t) = I(t) [1 - \Delta F(t)] \quad (5)$$

der in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit der Gesamtoberfläche (bedeckter und unbedeckter Teil) gebildeten Keime. Dabei ist $I(t)$ im horizontalen Teil der Kurve I der Abb. 3 mit dem durch (4) gegebenen I -Wert identisch,

$$\Delta F(t) = \int_{t'=0}^t I(t') F(t-t') dt' \quad (6)$$

ist die relative Größe des zur Zeit t durch die früher ($t' \leq t$) gebildeten Keime und die aus ihnen durch Wachstum hervorgegangenen größeren Kristalle

bedeckten Teils der Oberfläche bezogen auf die Gesamtoberfläche. Der zeitliche Verlauf von ΔF hängt weitgehend von der Keimbildungswahrscheinlichkeit, der Keimgröße und der seitlichen Wachstumsgeschwindigkeit ab und ist schematisch in Abb. 3 dargestellt (Kurve II). $I(t)$ nimmt etwa in dem Maße ab, wie $\Delta F(t)$ zunimmt, ist jedoch nicht durch $\Delta F(t)$ allein bestimmt; so wird insbesondere $I(t)$ schon zu einem früheren Zeitpunkt τ_c gleich Null wie $\Delta F(t) = 1$.

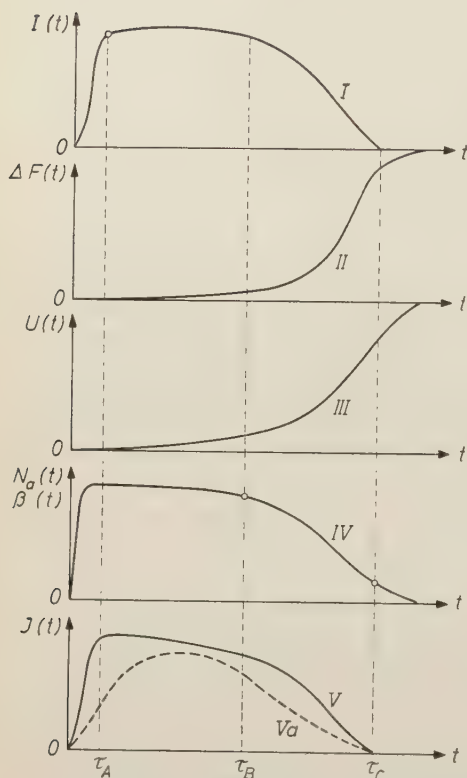


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der verschiedenen für die Keimbildung auf Oberflächen charakteristischen Größen

besondere $I(t)$ schon zu einem früheren Zeitpunkt τ_c gleich Null wie $\Delta F(t) = 1$. Dies liegt an der Molekülverarmung in der Adsorptionsschicht bei konstanter Zahl der auftreffenden Moleküle, die dadurch auftritt, daß ein großer Teil der Moleküle in der Adsorptionsschicht sich an die bereits vorhandenen Kristalle anlagert und dadurch N_a unter den durch (2) gegebenen Wert herabsinkt. Die Zahl $N_a(t)$ der Moleküle pro Flächeneinheit der Adsorptionsschicht ergibt sich beim Vorhandensein von Kristallen auf der Oberfläche aus der Forderung nach Erhaltung der Molekülzahl

$$N_D = N'_a(t) + N_1(t) - N'_1(t) \quad (7)$$

[$N'_a(t)$ Zahl der pro Zeit und Flächeneinheit desorbierten Moleküle, $N_1(t)$ und $N'_1(t)$ Zahl der pro Zeit und Längeneinheit von der Adsorptionsschicht in die kristalline Phase bzw. umgekehrt übergehenden Moleküle]. Dabei ist $N'_a(t) = N_a(t) v_a e^{\frac{\Delta G_a}{kT}}$ und $N_1(t) - N'_1(t)$ in den beiden diskutierten Oberflächen-

diffusionsbeispielen gleich $N_a(t) \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \times \alpha_c U(t)$ bzw. $N_a(t) \frac{\lambda}{a\sqrt{2}} v_a e^{\frac{\Delta G_g}{kT}} \alpha_c U(t)$ oder allgemein für beliebige Oberflächendiffusionsvorgänge gleich

$$N_a(t) v_a \gamma \alpha_c U(t). \quad (8)$$

$\alpha_c = \alpha_c(g)$ bedeutet den effektiven Kondensationskoeffizienten und ist gegeben durch $\alpha_c = \beta - \alpha_g$ (α_g Zahl der pro Längeneinheit des Randes eines Teilchens der Größe g in die Adsorptionsschicht verdampfenden Moleküle). Dabei wird vorausgesetzt, daß die freie Adsorptionsthalpie von der Moleküldichte $N_a(t)$ in der Adsorptionsschicht unabhängig ist und daß sich die „Einzugsgebiete“ der verschiedenen Keime, d. h. die Bereiche der Oberfläche, aus denen die Teilchen an die Keime herandiffundieren (vgl. Abb. 2 d–f), sich nicht zu stark überlagern. Ist die letzte Voraussetzung nicht erfüllt, so können sich

benachbarte Kristalle einen Teil der auf sie bei großem Keimabstand auftreffenden Moleküle entziehen, was einer Verkleinerung des Faktors γ entspricht.

$$U(t) = \int_{t'=0}^t I(t') U(t-t') dt' \quad (9)$$

ist die Gesamtlänge der Ränder sämtlicher Keime und der aus ihnen durch Wachstum hervorgegangenen Kristalle (pro Flächeneinheit) zur Zeit t .

Setzen wir (8) in (7) ein, so ergibt sich

$$N_a(t) = \frac{N_D}{v_a} \frac{1}{e^{\frac{\Delta G_a}{kT}} + \gamma \alpha_c U(t)} \quad (10)$$

und

$$\beta(t) = \gamma v_a N_a(t) = \frac{\gamma}{e^{\frac{\Delta G_a}{kT}} + \gamma \alpha_c U(t)} N_D. \quad (11)$$

Setzen wir diese Werte anstelle des Wertes (2) in (1) ein, was voraussetzt, daß wir Formel (1) auch für den nichtstationären Zustand ($t > \tau_B$) angenähert als gültig betrachten, so erkennen wir, daß die Keimbildungswahrscheinlichkeit $I(t)$ von dem Zeitpunkt ab, in dem der Umfang der Kristalle sich merklich auf die Teilchendichte in der Adsorptionsschicht auswirkt, abnimmt und schließlich zu einer Zeit τ_c so klein wird, daß praktisch keine Keimbildung mehr stattfinden kann (vgl. Abb. 3). Eine quantitative Berechnung der Keimbildungswahrscheinlichkeit aus der so verallgemeinerten Beziehung ist nicht möglich, da dies die Lösung einer komplizierten Integralgleichung erfordern würde.

Zusammenfassend ergibt sich für die meßbare Größe $I(t)$ unter Vernachlässigung der während des Anlaufvorgangs gebildeten Keime:

$$J(t) = \gamma \frac{s[g^*(t)]}{v_a} \frac{1 - \Delta F(t)}{\left(e^{\frac{\Delta G_a}{kT}} + \gamma \alpha_c U(t) \right)^2} N_D^2 \sqrt{-\frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial g^2} \right)_{g=g^*(t)}}{2\pi kT}} e^{-\frac{\Delta G_K[g^*(t)]}{kT}}. \quad (12)$$

Können sich auf der Oberfläche Keime in verschiedenen Orientierungen ($i = 1, \dots, n$) bilden, so gilt für jedes $J_i(t)$ eine Gleichung (12). Dabei unterscheiden sich die verschieden orientierten Keime im allgemeinen nicht nur durch ihre Werte für $\Delta G_K(g^*)$, $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial g^2} \right)_{g=g^*}$, $F(g^*)$, $s(g^*)$, sondern auch in den γ , α_c und in den Anlaufzeiten τ_A . Ferner dürfen für $\Delta F(t)$ und $U(t)$ nicht die Werte (6) bzw. (9) eingesetzt werden, sondern die Summe der verschiedenen $\Delta F_i(t)$ bzw. $U_i(t)$, wodurch äußerst unübersichtliche Ausdrücke für die verschiedenen $J_i(t)$ entstehen.

$J(t)$ ist nicht unmittelbar meßbar, sondern nur die Gesamtzahl $Z(\bar{t})$ der bis zu einem bestimmten Zeitpunkt \bar{t} gebildeten Keime, also $Z(\bar{t}) = \int_{t=0}^{\bar{t}} J(t) dt$. Wird $Z(\bar{t})$ während des Keimbildungsvorganges laufend bestimmt, so kann aus der sich dabei ergebenden Funktion $Z = Z(\bar{t})$ $J(t)$ für beliebige $t < \bar{t}$ durch Differentiation ermittelt und mit (12) verglichen werden. Häufig kann jedoch $Z(\bar{t})$ nur

für ein \bar{t} bestimmt werden. Eine solche Messung kann nur dann mit der Theorie verglichen werden, wenn

$$\begin{array}{ll} \tau_A \ll \bar{t} - \tau_A & \text{im Fall } \tau_A < \bar{t} < \tau_B \text{ bzw.} \\ \tau_A \ll \tau_B - \tau_A \text{ und } \bar{t} - \tau_B \ll \tau_B - \tau_A & \text{im Fall } \tau_B < \bar{t} < \tau_C \text{ bzw.} \\ \tau_A \ll \tau_B - \tau_A \text{ und } \tau_C - \tau_B \ll \tau_B - \tau_A & \text{im Fall } \bar{t} > \tau_C \end{array} \quad (12a)$$

(vgl. Abb. 3, Kurve I und V). Dann darf $J(t) \approx I(t) \approx \text{const}$ durch den Mittelwert im Zeitraum $\tau_B - \tau_A$ ersetzt werden und es wird $I = \frac{Z(\bar{t})}{\bar{t} - \tau_A} \approx \frac{Z(\bar{t})}{\bar{t}}$ bzw.

$\frac{Z(\bar{t})}{\tau_B - \tau_A} \approx \frac{Z(\bar{t})}{\tau_B} \approx \frac{Z(\bar{t})}{\tau_C}$. Wie weit die Bedingungen (12a) angenähert erfüllt werden können, bedarf näherer experimenteller Untersuchung¹⁶. Dies ist bei unseren weiteren Betrachtungen, denen wir Formel (4) zugrunde legen wollen, zu beachten.

2. Anwendungsbeispiele

Im folgenden sollen die allgemeinen Betrachtungen an einigen Beispielen, in denen die σ_i konstant sind oder nur von den ξ_i abhängen, erläutert werden. Der Ausdruck (4) für die Keimbildungswahrscheinlichkeit kann hier etwas vereinfacht werden, da wir wegen der Unabhängigkeit der σ_i von g jetzt $\Phi = f(\xi_i)g^{2/3}$ setzen können. Damit wird

$$\frac{\partial \Phi}{\partial g} = \frac{2}{3} \frac{f(\xi_i) g^{2/3}}{g} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial g} = \frac{2}{3} \frac{\Phi}{g}. \quad (13)$$

Da für die Gleichgewichtsform und damit auch für die Keimform

$$\mu - \mu_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial g} \quad (14)$$

ist [vgl. I (6a)], wird $\Delta G_K(g) = g(\mu - \mu_a) + \Phi$ an der Stelle $g = g^*$ zu

$$\Delta G_K(g^*) = \frac{1}{3} \Phi(g^*). \quad (15)$$

Ferner wird $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial g^2} \right)_{g=g^*} = \left(-\frac{1}{3} \cdot \frac{2}{3} \frac{f(\xi_i) g^{2/3}}{g^2} \right)_{g=g^*} = - \left(\frac{\partial \Phi}{3g} \right)_{g=g^*}$ wegen (14) bzw. (13):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial g^2} \right)_{g=g^*} = \frac{\mu - \mu_a}{3g^*} = - \frac{2}{9} \frac{\Phi(g^*)}{g^*}. \quad (16)$$

Mit (15) und (16) geht (4) über in

$$\begin{aligned} I &= \frac{N_D^2}{v_a} e^{-\frac{2 \Delta G_a}{kT}} \gamma s(g^*) \sqrt{\frac{\mu_a - \mu}{6\pi k T g^*}} e^{-\frac{\Phi(g^*)}{3kT}} \\ &= \frac{N_D^2}{3v_a \sqrt{\pi k T}} e^{-\frac{2 \Delta G_a}{kT}} \gamma \frac{s(g^*)}{g^*} \sqrt{\Phi(g^*)} e^{-\frac{\Phi(g^*)}{3kT}} \\ &= \frac{N_D^2}{v_a \sqrt{6\pi k T}} e^{-\frac{2 \Delta G_a}{kT}} \gamma s(g^*) \sqrt{\frac{\mu_a - \mu}{g^*}} e^{-\frac{g^*(\mu_a - \mu)}{2kT}}. \end{aligned} \quad (17)$$

¹⁶ Entsprechende Untersuchungen sind in Vorbereitung.

Wir betrachten nun folgende Beispiele:

1. Die Keimbildung eines einfach kubischen Kristalls B der Gitterkonstante b auf der $\{100\}$ -Fläche eines einfach kubischen Kristalls A der Gitterkonstante a

a) in paralleler Orientierung: $\{100\}_B \parallel \{100\}_A$; $\langle 001 \rangle_B \parallel \langle 001 \rangle_A$

b) in $\{110\}$ -Orientierung: $\{110\}_B \parallel \{100\}_A$; $\langle 001 \rangle_B \parallel \langle 001 \rangle_A$

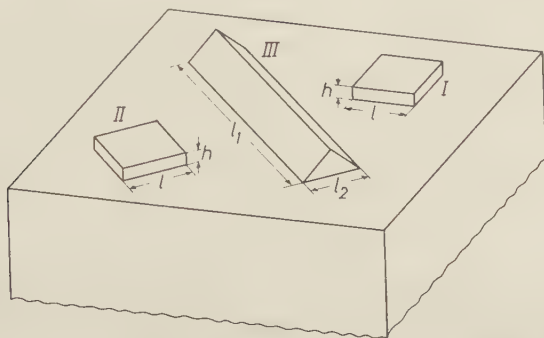


Abb. 4. Die diskutierten Orientierungen bei kubisch-flächenzentrierten und NaCl-Kristallen

2. Die Keimbildung eines kubisch flächenzentrierten Kristalls B oder eines Kristalls B mit NaCl-Struktur der Gitterkonstante b auf der $\{100\}$ -Fläche eines gleichartigen Kristalls A der Gitterkonstante a

a) in paralleler Orientierung: $\{100\}_B \parallel \{100\}_A$; $\langle 001 \rangle_B \parallel \langle 001 \rangle_A$
(vgl. Abb. 4, I)

b) in um 45° verdrehter $\{100\}$ -Orientierung:
 $\{100\}_B \parallel \{100\}_A$; $\langle 001 \rangle_B \parallel \langle 011 \rangle_A$ (vgl. Abb. 4, II)

c) in $\{110\}$ -Orientierung: $\{110\}_B \parallel \{100\}_A$; $\langle 001 \rangle_B \parallel \langle 011 \rangle_A$
(vgl. Abb. 4, III).

Einfach kubische Kristalle sind zwar in der Natur nicht realisiert, jedoch wegen ihrer Einfachheit beliebte Modellkristalle. Bei kubisch flächenzentrierten Kristallen und Kristallen mit NaCl-Struktur entsprechen die Orientierungen 2a, 2c den Orientierungen 1a, 1b der einfach kubischen Kristalle. Die Orientierung 2b ist für die Diskussion der Epitaxie von Kristallen mit NaCl-Struktur wichtig. Im folgenden wollen wir annehmen, daß die an die Mutterphase grenzenden Flächen unserer Kristalle stets $\{100\}$ -Flächen sind. Bei einfach kubischen Kristallen und Kristallen mit NaCl-Struktur ist dies der Fall, wenn keine spezifisch wirksamen Adsorbate in der Mutterphase vorhanden

sind, bei kubisch flächenzentrierten Kristallen, wenn die $\{111\}$ -Flächen infolge von spezifischen Adsorbaten verschwinden, so daß nur die $\{100\}$ -Flächen bleiben. Die Kristalle in $\{100\}$ -Orientierung (1a, 2a, 2b) sind dann quaderförmig mit quadratischer Grundfläche der Seitenlänge l und der Höhe h , die Kristalle in $\{110\}$ -Orientierung (1b, 2c) dachförmig mit den Seitenlängen l_1 und l_2 . Die freien Kanten- und Eckenenthalpien und die Abhängigkeit der spezifischen freien Oberflächenenthalpie σ_G von der Größe der Grenzfläche soll vernachlässigt werden, die Abhängigkeit von der Form der Grenzfläche bei der $\{110\}$ -Orientierung sei durch $\sigma_G = \sigma_G^0 \frac{l_2}{l_1}$ gegeben, so daß wegen

$$\begin{aligned}\Phi_{110} &= \sigma \left(2 l_1 \frac{l_2}{\sqrt{2}} + 2 \left(\frac{l_2}{\sqrt{2}} \right)^2 \right) + (\sigma_G - \sigma_U) l_1 l_2 \\ &= l_2^2 (\sigma + \sigma_G^0) + l_1 l_2 (\sqrt{2} \sigma - \sigma_U)\end{aligned}\quad (18a)$$

eine Transformation des Kristalls auf einen Kristall mit konstanten σ_U -Werten möglich ist. Wie der Vergleich mit

$$\Phi_{100} = l^2 (\sigma + \sigma_G - \sigma_U) + 4 l h \sigma \quad (18b)$$

zeigt, ist die Gleichgewichtsform und damit die Keimform analog zu

$$\frac{h}{l} = \frac{\sigma + \sigma_G - \sigma_U}{2\sigma} \quad (19a)$$

[vgl. I (12)] gegeben durch

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2}\sigma - \sigma_U}{\sigma + \sigma_G^0}. \quad (19b)$$

Die Keimgröße g^* erhalten wir durch Einsetzen von (19a) bzw. (19b) und (13) in (14) unter Berücksichtigung von $g = \frac{V}{v} = \frac{l^2 h}{v}$ bzw. $\frac{l_2^2 l_1}{2v}$ zu

$$g_{100}^* = \frac{32 v^2}{(\mu_a - \mu)^3} \sigma^2 (\sigma + \sigma_G - \sigma_U). \quad (20a)$$

$$g_{110}^* = \frac{8 v^2}{(\mu_a - \mu)^3} (\sqrt{2} \sigma - \sigma_U)^2 (\sigma + \sigma_G^0). \quad (20b)$$

Die Lineardimensionen der Keime sind

$$l^* = \frac{4v}{\mu_a - \mu} \sigma \quad h^* = \frac{2v}{\mu_a - \mu} (\sigma + \sigma_G - \sigma_U) \quad (21a)$$

$$l_1^* = \frac{4v}{\mu_a - \mu} (\sigma + \sigma_G^0) \quad l_2^* = \frac{2v}{\mu_a - \mu} (\sqrt{2} \sigma - \sigma_U). \quad (21b)$$

Für $\Phi_{100}(g_{100}^*)$ und $\Phi_{110}(g_{110}^*)$ ergibt sich durch Einsetzen von (21a) bzw. (21b) in (18a) bzw. (18b)

$$\Phi_{100}(g_{100}^*) = 3 \left(\frac{4v}{\mu_a - \mu} \right)^2 \sigma^2 (\sigma + \sigma_G - \sigma_U) \quad (22a)$$

$$\Phi_{110}(g_{110}^*) = 3 \left(\frac{2v}{\mu_a - \mu} \right)^2 (\sqrt{2} \sigma - \sigma_U)^2 (\sigma + \sigma_G^0). \quad (22b)$$

$s_{100}(g_{100}^*) = 4 l^*$ und $s_{110}(g_{110}^*) = 2 (l_1^* + l_2^*)$ kann aus (21a) bzw. (21b) berechnet werden. γ ist im Fall der Orientierungen 1a, 1b, 2a gegeben durch $\frac{a}{4} e^{\frac{\Delta G_D}{kT}}$ (beim einfach kubischen und kubisch flächenzentrierten Gitter) bzw. durch $\frac{a}{8} e^{\frac{\Delta G_D}{kT}}$ (beim NaCl-Gitter), im Fall der Orientierungen 2b und 2c durch $\frac{a}{4\sqrt{2}} e^{\frac{\Delta G_D}{kT}}$ (beim kubisch flächenzentrierten Gitter) bzw. $\frac{a}{8\sqrt{2}} e^{\frac{\Delta G_D}{kT}}$ (beim NaCl-Gitter).

Damit kann die Keimbildungswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Orientierungen berechnet werden. Wir wollen nur die Ergebnisse für Kristalle mit NaCl-Gitter angeben; die für die beiden anderen Gittertypen unterscheiden sich nur geringfügig durch die γ -Faktoren. Es ist

$$I_{100} = \frac{N_D^2}{v_a \sqrt{3\pi kT}} e^{-\frac{2\Delta G_a - \Delta G_D}{kT}} (\mu_a - \mu) a' \frac{2}{\sqrt{\sigma + \sigma_G - \sigma_U}} e^{-\left(\frac{4v}{\mu_a - \mu}\right)^2 \frac{\sigma^2 (\sigma + \sigma_G - \sigma_U)}{kT}} \quad (23a)$$

$$\text{mit} \quad a' = \begin{cases} \frac{a}{8} \\ \frac{a}{8\sqrt{2}} \end{cases} \text{ bei der Orientierung } \begin{cases} 2a \\ 2b \end{cases}$$

$$I_{110} = \frac{N_D^2}{v_a \sqrt{3\pi kT}} e^{-\frac{2\Delta G_a - \Delta G_D}{kT}} (\mu_a - \mu) a' \frac{1 + 2 \frac{\sigma + \sigma_G^0}{\sqrt{2} \sigma - \sigma_U}}{\sqrt{\sigma + \sigma_G^0}} e^{-\left(\frac{2v}{\mu_a - \mu}\right)^2 \frac{(\sqrt{2} \sigma - \sigma_U)^2 (\sigma + \sigma_G^0)}{kT}} \quad (23b)$$

$$\text{mit} \quad a' = \frac{a}{8\sqrt{2}}.$$

Treten alle drei Orientierungen gleichzeitig auf, so ergibt sich aus (23a) und (23b) für die relative Keimbildungswahrscheinlichkeit bezogen auf die Grundorientierung

$$\frac{I_{100\angle}}{I_{100||}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sigma + \sigma_{G||} - \sigma_U}{\sigma + \sigma_{G\angle} - \sigma_U}} e^{-\left(\frac{4v}{\mu_a - \mu}\right)^2 \frac{(\sigma^2 \sigma_{G\angle} - \sigma_{G||})}{kT}} \quad (24)$$

$$\frac{I_{110}}{I_{100}} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + 2 \frac{\sigma + \sigma_G^0}{\sqrt{2} \sigma - \sigma_U} \sqrt{\frac{\sigma + \sigma_{G||} - \sigma_U}{\sigma + \sigma_G^0}} \right) e^{-\left(\frac{2v}{\mu_a - \mu}\right)^2 \frac{(1 \pm \sigma - \sigma_U)^2 (\sigma + \sigma_G^0) - 4\sigma^2 (\sigma + \sigma_{G||} - \sigma_U)}{kT}}. \quad (25)$$

Vergleichen wir damit noch die Verhältnisse der Keimgrößen

$$\frac{g_{100\perp}^*}{g_{100\parallel}^*} = \frac{\sigma + \sigma_{e\perp} - \sigma_v}{\sigma + \sigma_{e\parallel} - \sigma_v} \quad (26)$$

$$\frac{g_{110}^*}{g_{100\parallel}^*} = \frac{1}{4} \frac{(\sqrt{2} \sigma - \sigma_v)^2 (\sigma + \sigma_e^0)}{\sigma^2 (\sigma + \sigma_{e\parallel} - \sigma_v)}, \quad (27)$$

so kommen wir zu folgenden qualitativen Ergebnissen:

1. Das Verhältnis der Keimgrößen g^* ist ebenso wie die Verhältnisse ξ_i^* der Lineardimensionen der Keime [vgl. (19a), (19b), (21a), (21b)] von der Übersättigung und der Temperatur unabhängig.

2. Die Keimgröße und die Lineardimensionen des Keims sowie ihre Verhältnisse wachsen mit zunehmender spezifischer freier Grenzflächenenthalpie bzw. deren Verhältnisse.

3. Das Verhältnis der Keimbildungswahrscheinlichkeiten hängt nicht nur von den spezifischen freien Grenzflächenenthalpien, sondern auch von der Übersättigung $\mu_a - \mu$, also im wesentlichen von der Teilchendichte N_a in der Adsorptionsschicht und der Oberflächentemperatur T ab. Ist $g_1^* > g_2^*$, so nimmt I_1/I_2 bei konstanten spezifischen freien Grenzflächenenthalpien von sehr kleinen Werten bei niedriger Übersättigung $\mu_a - \mu$ und hoher Temperatur T asymptotisch bis zu dem durch den vorexponentiellen Faktor gegebenen Wert bei hoher Übersättigung und niedriger Temperatur zu.

4. Bei konstanter Übersättigung und Temperatur nimmt I_1/I_2 mit zunehmendem Unterschied von σ_{e1} und σ_{e2} ($\sigma_{e2} < \sigma_{e1}$) rasch ab.

Wir wollen nun diese Aussagen mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Epitaxie von Alkalihalogeniden auf Alkalihalogeniden^{3,17,18,19} vergleichen. Als Musterbeispiel wird dabei die am genauesten untersuchte Aufwachsung von LiF auf NaCl und KCl gewählt, bei der alle drei Orientierungen (I, II, III) auftreten. Da $\sigma_{\text{LiF}} = 195 \text{ erg cm}^{-2} > \sigma_{\text{NaCl}} = 155 \text{ erg cm}^{-2}$ bzw. $\sigma_{\text{KCl}} = 134 \text{ erg cm}^{-2}$ ²⁰, kann die Kristallabscheidung nur durch Keimbildung erfolgen. Die elektronenmikroskopischen und Elektronenbeugungs-Beobachtungen zeigen:

¹⁷ J. SHIGETA, Oriented overgrowth of evaporated crystallites. Fluoride crystallites on cleavage surfaces of single crystals. *J. Physic. Soc. Japan* **11** (1956) 206–210.

¹⁸ H. LÜDEMANN, Über die Struktur dünner auf Einkristallunterlagen aufgedampfter Alkalihalogenidschichten, II. *Z. Naturforsch.* **11a** (1956) 935–942.

¹⁹ E. BAUER, unveröffentlichte Ergebnisse; eine ausführliche Darstellung folgt an anderer Stelle.

²⁰ R. SHUTTLEWORTH, The surface energies of inert-gas and ionic crystals. *Proc. Physic. Soc. A* **62** (1949) 167–179.

1. Das Verhältnis h/l ²¹ bei den kleinsten im elektronenmikroskopischen Abdruckbild noch ausmeßbaren Kriställchen der Orientierung I von LiF auf NaCl ($l \approx 60$ bis 100 \AA) hängt von der Unterlagentemperatur und der Aufdampfgeschwindigkeit ab, und zwar nimmt es mit zunehmender Aufdampfgeschwindigkeit und abnehmender Temperatur ab (vgl. Abb. 5)¹⁹.

2. Die Kristalle der Orientierung II von LiF auf NaCl haben eine größere seitliche Ausdehnung l_{II} wie die der Orientierung I (l_I), ihre Höhe ist jedoch ungefähr gleich, so daß $h_{II}/l_{II} < h_I/l_I$.

3. Das Verhältnis l_2/l_1 bei den Kristallen der Orientierung III von LiF auf NaCl hängt von der Unterlagentemperatur und der Aufdampfgeschwindigkeit ab, und zwar nimmt es mit zunehmender Aufdampfgeschwindigkeit zu (vgl. Abb. 6 mit Abb. 5). Die Temperaturabhängigkeit ist komplizierter.

4. Die absolute und relative Häufigkeit der verschiedenen Orientierungen, insbesondere der Orientierung II, schwankt häufig nicht nur örtlich, sondern auch in größeren Bereichen stark (vgl. die Abb. 7 bis 9), insbesondere, wenn die Unterlagentemperatur so hoch ist, daß die Unterlage bereits merklich verdampft. Starke Schwankungen im Orientierungszustand treten auch auf, wenn die Güte der Unterlagen stark schwankt, z. B. beim Vergleich von gut und schlecht gewachsenen Kristallen.

5. Die relativen Häufigkeiten $Z_{100\perp}/Z_{100\parallel}$ sind bei LiF auf NaCl im allgemeinen sehr klein, während im Temperaturbereich von 200° bis 400°C $Z_{110}/Z_{100\parallel} \approx 1$. Beide hängen von der Temperatur und der Aufdampfgeschwindigkeit ab, und zwar nehmen sie mit der Aufdampfgeschwindigkeit zu¹⁹. Die Temperaturabhängigkeit ist komplizierter: Bei Zimmertemperatur tritt die $\{110\}$ -Orientierung nicht^{17, 19} bzw. nur sehr schwach¹⁸ auf, mit zunehmender Temperatur wird sie stärker, überschreitet bei 300 bis 400°C ein Maximum und wird bei 500°C wieder sehr schwach¹⁸.

6. Bei kontinuierlicher Beobachtung des Kristallabscheidungs Vorgangs durch Reflexionselektronenbeugung wird anfänglich nur die Orientierung I beobachtet, die Orientierungen II und III treten erst etwas später auf¹⁸.

7. Bei der Abscheidung von LiF auf KCl ist das Verhältnis der Kristallgrößen $g_{110}/g_{100\parallel} < 1$, obwohl die relative Häufigkeit $Z_{110}/Z_{100\parallel} < 1$ ist (vgl. Abb. 10; die Schicht wurde gleichzeitig mit der in Abb. 5 gezeigten hergestellt).

²¹ Es handelt sich hier und im folgenden stets um die Mittelwerte; nur für diese gelten ja im submikroskopischen Bereich die thermodynamischen Aussagen.

Nehmen wir an, daß diese an den aus den Keimen hervorgegangenen Kristallen gemachten Beobachtungen auch für die Keime selbst gelten, was richtig ist, wenn die Kristalle ihre Gleichgewichtsform besitzen und alle Keime gleiche Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen, so erhalten wir folgende Widersprüche:

1. Die Verhältnisse der Keimgrößen g^* und Lineardimensionen ξ^* der Keime sind im Gegensatz zu den theoretischen Vorhersagen von der Übersättigung und der Temperatur abhängig.

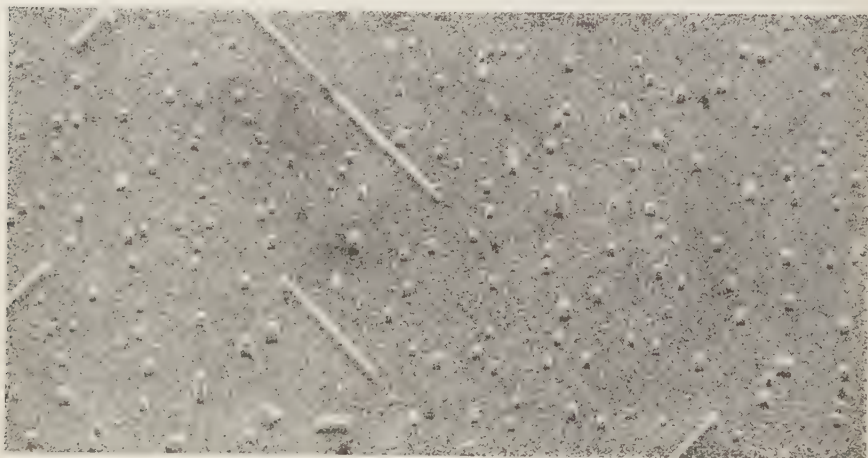


Abb. 5. LiF-Aufdampfschicht auf einer NaCl-Spaltfläche ($T = 450^\circ\text{C}$, $N_D \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$); elektronenmikroskopische Abdruckaufnahme, 100 000:1

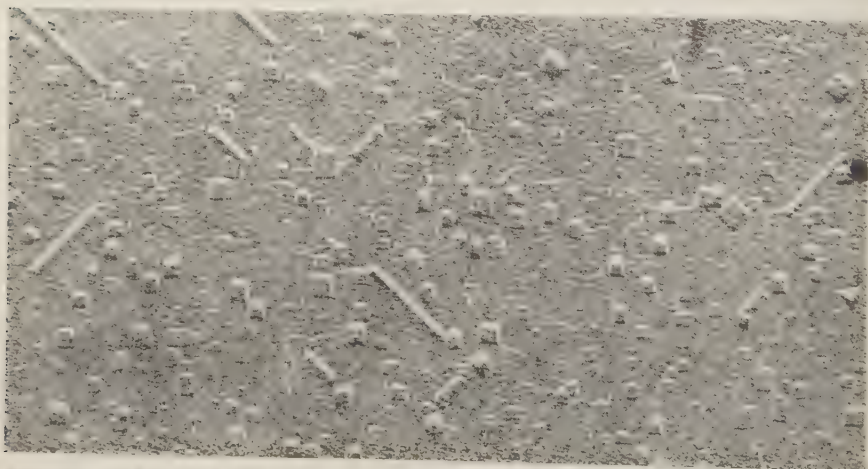


Abb. 6. LiF-Aufdampfschicht auf einer NaCl-Spaltfläche ($T = 450^\circ\text{C}$, $N_D \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$); elektronenmikroskopische Abdruckaufnahmen, 100 000:1

2. Nimmt man auf Grund der wesentlich geringeren Keimbildungswahrscheinlichkeit der Orientierung II gegenüber der Orientierung I an, daß $\sigma_{GII} = \sigma_{GL} > \sigma_{GI} = \sigma_{G||}$, so sollte nach (21a) $h_{II}^* > h_I^*$ und $l_{II}^* = l_I^*$ sein; das Experiment zeigt jedoch das Umgekehrte.

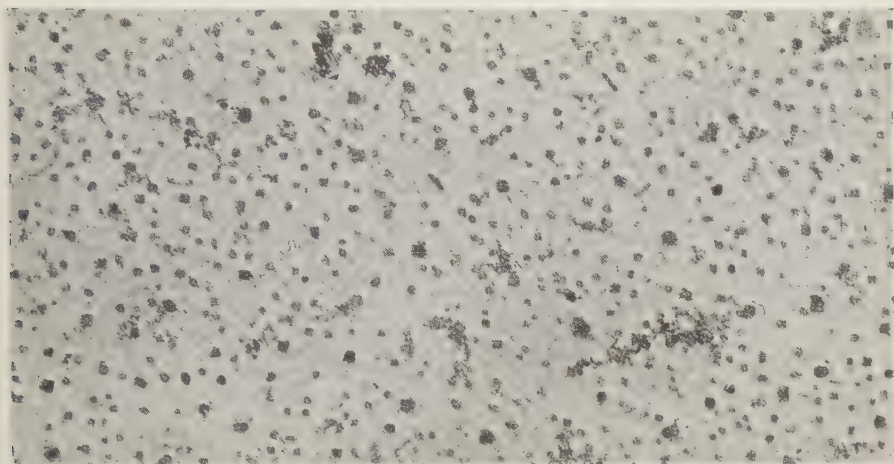


Abb. 7. LiF-Aufdampfschicht auf einer NaCl-Spaltfläche ($T = 400^\circ\text{C}$, $N_D \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$); elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der abgelösten Schicht, 100 000:1. Die kleinen, in verschiedenen Knäueln zusammenhängenden Teilchen rühren von der Präparation her

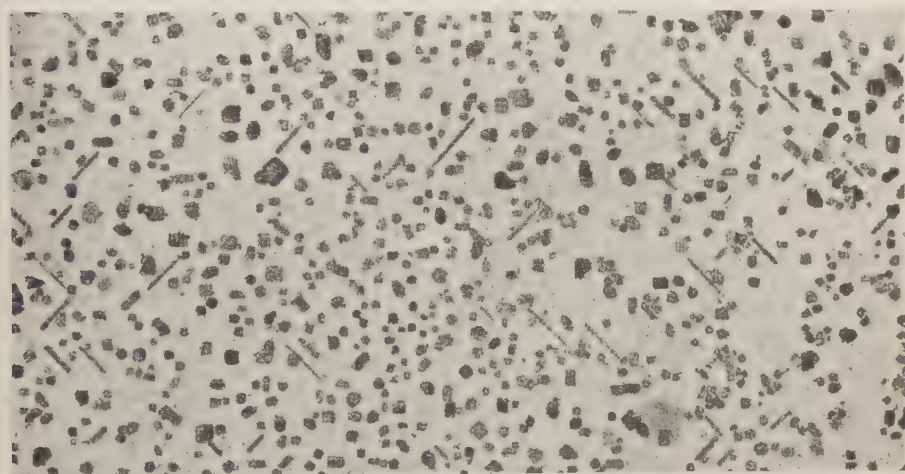


Abb. 8. LiF-Aufdampfschicht auf einer NaCl-Spaltfläche. Gleiche Schicht wie in Abb. 7, jedoch an einer anderen Stelle des Objekts. 100 000:1

3. Nimmt man auf Grund der wesentlich geringeren Keimbildungswahrscheinlichkeit der Orientierung III gegenüber der Orientierung I bei LiF auf KCl an, daß $\sigma_{GIII} = \sigma_{GII}^{0I_2^*} > \sigma_{GI}$, so sollte nach (20a) und (20b) $g_{110}^* > g_{100}^*$ sein, während das Experiment (s. 7) $g_{110} < g_{100}$ zeigt. Dieser Widerspruch könnte durch eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle in $\{100\}$ -Orientierung erklärt werden

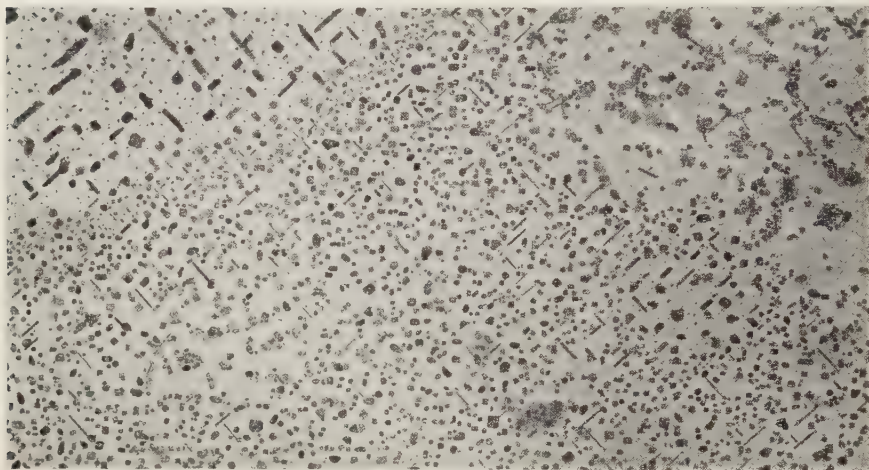


Abb. 9. LiF-Aufdampfschicht auf einer NaCl-Spaltfläche. Gleiche Schicht wie in Abb. 7, jedoch an einer anderen Stelle des Objekts. 50000:1

oder durch eine größere Anlaufszeit der Bildungswahrscheinlichkeit von $\{110\}$ -orientierten Keimen, die dazu führt, daß bereits viele $\{100\}$ -orientierte Kriställchen vorliegen, ehe eine merkliche Bildung von $\{110\}$ -orientierten Keimen einsetzt (vgl. Beobachtung 7).

4. Die relativen Keimbildungswahrscheinlichkeiten I_{II}/I_I und I_{III}/I_I sollten mit zunehmender Übersättigung und abnehmender Temperatur von sehr kleinen Werten beginnend kontinuierlich zunehmen. Das Experiment zeigt zwar, daß sie in den untersuchten Fällen mit der Übersättigung bei konstanter Temperatur zunehmen, die Temperaturabhängigkeit, besonders die von I_{III}/I_I ist jedoch von der theoretisch zu erwartenden vollkommen verschieden.

5. Die Schwankung der relativen Häufigkeiten in größeren Bereichen ist theoretisch nicht zu verstehen.

Wie eine qualitative atomistische Betrachtung der Grenzflächen und der Form der LiF-Keime in den verschiedenen Orientierungen auf NaCl und KCl zeigt¹⁹, lassen sich die Widersprüche 1 und 4 beseitigen, wenn die hier vernachlässigte Abhängigkeit der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie von der Größe der Grenzfläche sowie das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und von Rand zu Oberfläche des



Abb. 10. LiF-Aufdampfschicht auf einer KCl-Spaltfläche ($T = 450^\circ\text{C}$, $N_D \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$); elektronenmikroskopische Abdruckaufnahme, 100 000:1. Infolge der hohen Unterlagentemperatur ist bereits ein merklicher Prozentsatz beliebig orientierter Kristalle vorhanden (Verdampfung der Unterlage)

Keims berücksichtigt wird. Die Widersprüche 2, 3 und 5 können jedoch auch damit nicht geklärt werden. Es ist deshalb zu diskutieren, welchen Einfluß die übrigen hier vernachlässigten Parameter, insbesondere die in der Theorie überhaupt nicht enthaltenen, auf die Kristallkeimbildung an Oberflächen haben können.

3. Der Einfluß der in der Theorie nicht berücksichtigten Parameter

Wir wollen im folgenden unterscheiden zwischen Parametern, die die Unterlage, den Keim, die Mutterphase bzw. die Adsorptionsschicht betreffen.

A. Unterlage

1. Gitterfehler

a) Nulldimensionale Gitterfehler, z. B. SCHOTTKY- oder FRENKEL-Defekte, haben, soweit bisher Beobachtungen darüber vorliegen, keinen Einfluß auf die Keimbildung. Dies folgt aus den Beobachtungen von

LÜDEMANN¹⁸, wonach die während der Beobachtung durch Elektroneninterferenzen erfolgende Abscheidung von Alkalihalogeniden auf Alkalihalogeniden selbst dann nicht durch den Elektronenbeschuß beeinflußt wird, wenn dieser bereits eine starke Verfärbung der Unterlage hervorgerufen hat.

b) Eindimensionale Fehler, z. B. Versetzungen: Über ihren Einfluß ist nichts bekannt. Die Rechnungen von CAHN²² über die Keimbildung an Versetzungen beziehen sich auf die Keimbildung *längs* einer Versetzung im Inneren eines Kristalls und können nicht auf die Keimbildung an einer Versetzungsspur auf der Kristalloberfläche angewandt werden. Hat die Versetzung Schraubencharakter, so ist wahrscheinlich, zumindest bei geringen Abweichungen der Bindungsverhältnisse, Gitterdimensionen und Gitterabstände in Kristall und Unterlage, mit einer bevorzugten Keimbildung zu rechnen. Fände die Keimbildung nur an Versetzungen statt, was u. U. bei geringer Übersättigung der Fall sein könnte, so würde die gesamte Keimzahl von der Vorgeschichte der Unterlage (z. B. von vorhergehender plastischer Verformung) abhängen¹⁶ und je nach der Abweichung vom idealen Gitteraufbau bei unverformten Kristallen zwischen etwa 10^5 cm^{-2} und einigen 10^8 cm^{-2} liegen. Möglicherweise ist die Orientierung II bei LiF auf NaCl auf Keimbildung an Versetzungen zurückzuführen, da ihre Häufigkeit (10^7 bis 10^8 cm^{-2} gegenüber 10^{10} cm^{-2} bei der Orientierung I) mit der bei schlecht gewachsenen Kristallen zu erwartenden Versetzungsdichte übereinstimmt.

c) Zweidimensionale Fehler, z. B. Korngrenzen und Stapelfehler: Korngrenzen können nach den vorliegenden Erfahrungen bevorzugte Keimbildungszentren sein, bei Stapelfehlern, die wegen ihrer definierten kristallographischen Orientierung in ihrem Einfluß auf die Keimbildung schwer von Stufen zu unterscheiden sind, liegen keine Erfahrungen vor. Kleinwinkelkorngrenzen spalten in einzelne Versetzungen auf und können häufig ebenfalls schwer von Stufen unterschieden werden, da die Unterlagenorientierungsschwankungen im Bereich der Keimorientierungsschwankungen liegen können. Das vorliegende Untersuchungsmaterial erlaubt keine sichere Trennung der beiden Ursachen, die elektronenmikroskopischen Untersuchungen¹⁹ (s. z. B. Abb. 11) lassen in den Fällen, in denen eine bevorzugte lineare Anordnung der Kristalle, jedoch keine Stufe zu beobachten ist, nur die

²² J. W. CAHN, Nucleation on dislocations. Acta Metallurg. 5 (1957) 169 bis 172.

Aussage zu, daß die Stufenhöhe kleiner als 30 bis 50 Å sein muß. Dagegen sind Großwinkelkorngrenzen leicht an der verschiedenen Orientierung der Kristalle zu beiden Seiten der Korngrenzen zu erkennen. In allen Fällen kann die Keimbildung an zweidimensionalen Fehlern wegen der linearen Anordnung der Keime im allgemeinen leicht von der Flächenkeimbildung getrennt und dadurch von der theoretischen Auswertung nach Formel (4) ausgeschlossen werden.

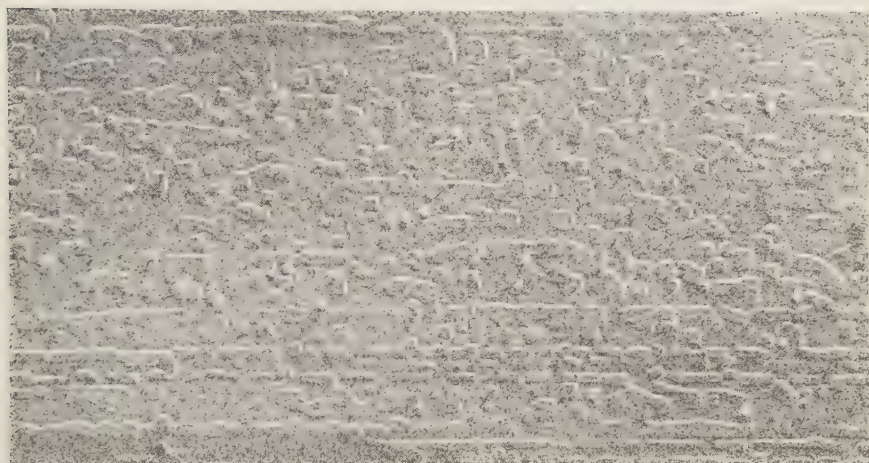


Abb. 11. LiF-Aufdampfschicht auf einer KCl-Spaltfläche ($T = 370^\circ\text{C}$, $N_D \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$); elektronenmikroskopische Abdruckaufnahme, 100 000:1. Die $\{100\}$ -Orientierung ist — wahrscheinlich wegen merklicher Verdampfung der Unterlage — schon stark verwackelt, außerdem sind beliebig orientierte Kriställchen vorhanden

d) Dreidimensionale Fehler, z. B. Kratzspuren, haben starken Einfluß auf die Keimbildung, die häufig jedoch zu keiner orientierten Abscheidung in bezug auf die ungestörte Unterlage führt. Diese Fehler sind meist schon lichtmikroskopisch zu erkennen, so daß sie ebenfalls von der Diskussion ausgeschlossen werden können.

2. Die Oberflächenstruktur der Unterlage, d. h. die auf ihr vorhandenen Stufen, Risse, Kanten, Hohlkanten, Ecken und Hohlecken, ist zwar in den allgemeinen Betrachtungen zum Teil mit einbezogen, im allgemeinen wird sie jedoch vernachlässigt. Bei der Berechnung der Keimbildungswahrscheinlichkeit ist dies notwendig, um die Teilchen der verschiedenen Größen g als Moleküle eines zweidimensionalen Gases betrachten zu können. Die Vernachlässigung ist erlaubt, wenn die Unterlagenoberfläche eine Gleichgewichtsfläche ist; diese ist selbst

bei Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes atomar glatt (s. z. B. ¹⁵, S. 410). Ist die Unterlagenoberfläche jedoch eine Vizinalfläche, wie sie z. B. beim Spalten entstehen kann, so ist mit einer merklichen Oberflächenstruktur zu rechnen, welche nicht nur die Gültigkeit der Voraussetzung 3 bei der Ableitung der Keimbildungswahrscheinlichkeit in Frage stellt, sondern auch $\Delta G(g^*)$ erheblich beeinflussen kann. Als Beispiel dafür betrachten wir die Bildung eines von $\{100\}$ -Flächen begrenzten Keimes eines kubischen Kristalls in einer von

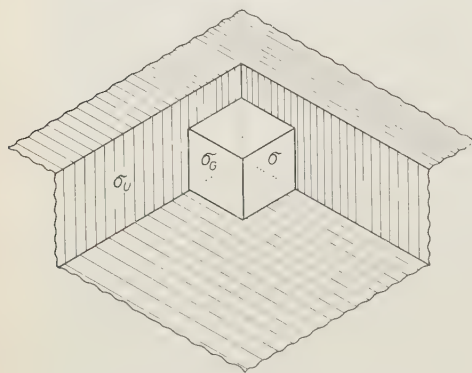


Abb. 12. Keimbildung in einer Hohlecke

$\{100\}$ -Flächen begrenzten Hohlecke (HE) eines kubischen Kristalls (vgl. Abb. 12). σ , σ_G und σ_U seien konstant, die Kanten- und Eckenenergien vernachlässigbar. Dann ist nach (15)

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{HE}}(g^*) &= \left(\frac{2v}{\mu_a - \mu} \right)^2 (\sigma + \sigma_G - \sigma_U)^3 \\ &= \left(\frac{\sigma + \sigma_G - \sigma_U}{2\sigma} \right)^2 \Delta G_{\text{F}}(g^*).\end{aligned}$$

Ist $\sigma_G > \sigma_U + \sigma$, so erfolgt die Keimbildung bevorzugt auf der glatten Fläche (F), da $\Delta G_{\text{HE}}(g^*) > \Delta G_{\text{F}}(g^*)$, ist $\sigma_G < \sigma_U + \sigma$ bevor-

zugt in der Hohlecke, und zwar um so mehr, je kleiner σ_G gegen $\sigma_U + \sigma$ ist. Ähnliche Betrachtungen gelten für die Orientierung II und III, wobei jedoch die Existenz von $\langle 110 \rangle$ -Stufen, -Rissen usw. notwendig ist. Da die Oberflächenstruktur der Unterlage temperaturabhängig ist — die freie Oberflächenenthalpie muß stets einen minimalen Wert haben —, scheint damit die Möglichkeit gegeben zu sein, die Temperaturabhängigkeit des Aufwachsorgangs unter Zugrundelegung konstanter spezifischer freier Grenzflächenenthalpien zu deuten. Wie eine genauere Analyse¹⁹ des bei Alkalihalogeniden vorliegenden experimentellen Materials^{3, 17, 18, 19} jedoch zeigt, führt die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Verwachsungskombinationen auf widersprechende Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenstruktur. Da andererseits die Berücksichtigung der Abhängigkeit der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie von der Größe der Grenzfläche allein die Temperaturabhängigkeit des Aufwachsorgangs zu deuten vermag, scheint die Aussage berechtigt, daß bei den vorliegenden Untersuchungen die Oberflächenstruktur nur geringen Einfluß auf die mittlere relative Keimbildungswahrscheinlichkeit (gemittelt über

größere Flächen und Kristalle verschiedener Qualität) hat. Eine Stütze dieser Aussage ist ferner die Beobachtung¹⁹, daß die relative Häufigkeit von {110}- und Parallel-Orientierung von LiF auf NaCl im Rahmen der üblichen Schwankungen unabhängig davon ist, ob die Unterlage vorher bei 600 °C oder bei 700 °C getempert wurde, obwohl im letzteren Fall vorwiegend {110}-Stufen, im ersteren vorwiegend {100}-Stufen auftreten²³. Dagegen kann die örtlich wechselnde Oberflächenstruktur zu starken Schwankungen der Keimbildungswahrscheinlichkeit führen, was Widerspruch 4 erklären würde.

3. Fremdadsorptionsschichten

Auf ihren Einfluß auf das Zustandekommen der orientierten Kristallabscheidung wurde bereits in Teil I hingewiesen. Ist die Fremdadsorptionsschicht so dünn (monomolekulare Schicht), daß eine epitaxiale Abscheidung erfolgt, so kann sie noch die absolute und relative Keimbildungswahrscheinlichkeit sowie Keimform und Keimgröße beeinflussen. Betrachten wir z. B. die Abscheidung von LiF auf NaCl durch Aufdampfen im Hochvakuum. Bei Temperaturen unter etwa 200 °C sind die Oberflächen in einer Vakuumapparatur mit gefetteten Gummidichtungen oder Öldiffusionspumpen im allgemeinen mit einer Kohlenwasserstoffadsorptionsschicht überzogen. Wollte man die Temperaturabhängigkeit des Orientierungszustands in erster Linie auf verschiedene Belegung der Unterlage mit Fremdadsorptionsschichten zurückführen, so wären die Beobachtungen (vgl. Abschnitt 2) dadurch zu deuten, daß sich auf der Fremdadsorptionsschicht zwar noch Keime in Parallel-Orientierung mit geringen Orientierungsschwankungen bilden können, daß jedoch die Richtkräfte der Unterlage an der Oberfläche der Fremdadsorptionsschicht bereits zu stark abgeklungen sind, als daß sich die beiden übrigen Orientierungen noch bilden könnten. Nimmt man eine ungleichmäßige Desorption mit zunehmender Temperatur an, z. B. anfänglich nur Desorption von der ebenen Fläche, dann von hohen Stufen, schließlich von Kanten verschiedener Orientierung und Ecken, so scheint es bei geeigneten Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenstruktur von NaCl-Spaltflächen möglich, die Temperaturabhängigkeit des Orientierungszustandes von LiF auf NaCl durch Fremdadsorptionsschichten zu deuten. Mit ähnlichen Annahmen über den Einfluß von Fremdadsorptionsschichten lassen sich auch die Beobachtungen an anderen Verwachsungspartnern erklären. Andererseits kann die Temperaturabhängigkeit des Orien-

²³ E. KERN und H. PICK, Oberflächenstrukturen beim Verdampfen von Alkalihalogenideinkristallen. Z. Physik **134** (1953) 610–617.

tierungszustandes auch unter Annahme einer von FremdadSORPTIONS-schichten *freien* Oberfläche verstanden werden, wenn die Abhängigkeit von σ_{cl} von der Größe der Grenzfläche berücksichtigt wird. Es scheint daher die Annahme naheliegend, daß bei Alkalihalogeniden FremdadSORPTIONSSchichten nur geringen Einfluß auf den Keimbildungsvorgang haben. Dies wird verständlich, da vor und während der Aufdampfung eine Desorption der Kohlenwasserstoffe stattfindet. Vor der Aufdampfung findet sie statt, wenn bei abgedeckter Unterlage einige Zeit verdampft wird; dann bilden sich auf den übrigen Apparaturteilen Kriställchen der verdampften Substanz mit sauberer Oberfläche, die durch Adsorption den Kohlenwasserstoffpartialdruck erheblich herabsetzen und dadurch zu einer Desorption auf der Unterlage führen (vgl. I). Während der Aufdampfung findet sie auf Grund der elementaren Gleichungen für Mischadsorption statt, wenn die freie Adsorptionseenthalpie der Moleküle der Mutterphase größer ist als die der Kohlenwasserstoffe, was im allgemeinen der Fall ist. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die übrigen Bestandteile des Restgases (H_2O , CO_2 , permanente Gase) in der Aufdampfapparatur. Diese Betrachtungen machen auch die in I erwähnten Beobachtungen von NEWMAN²⁴ verständlich.

4. Fremdkeime (Kerne) beeinflussen die Keimbildung wesentlich (s. z. B.¹²). Im allgemeinen führen sie zum Verlust der durch die Keimbildungswahrscheinlichkeit auf der sauberen Unterlage bestimmten Orientierung, so daß beliebige Orientierung entsteht, sie können aber auch nur eine Änderung der Orientierung verursachen²⁵. Möglicherweise ist die Orientierung II bei LiF auf NaCl auf Fremdkeime zurückzuführen. Die erwähnte Temperaturabhängigkeit des Orientierungszustandes kann jedoch auf keinen Fall durch sie bedingt sein.

5. Verdampfung der Unterlage: Wird die Unterlage zu stark erhitzt, so kann sie merklich verdampfen, was nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dieselbe Wirkung hat wie Fremdkeime: Die Orientierung geht verloren bzw. wird geändert. So nimmt z. B. die Orientierung II beim Aufwachsen von LiF auf Alkalihalogeniden bei Temperaturen, bei denen die Unterlage bereits merklich verdampft, erheblich zu¹⁹.

6. Diffusion von Keimbausteinen ins Innere der Unterlage: Dies ist bei wenig gestörten Unterlagen nur möglich, wenn dafür Unterlagen-

²⁴ R. C. NEWMAN, The initial stages of growth of thin metal films on a silver single-crystal substrate. *Phil. Mag.* [8] **2** (1957) 750—760.

²⁵ D. SÖNKSEN, Zum Wachstum dünner KCl-Schichten auf Einkristallunterlagen. *Z. Naturforsch.* **11a** (1956) 646—649.

bausteine an die Oberfläche wandern. Es können sich dann Keime bilden, die nicht aus der Muttersubstanz bestehen²⁶ (Unterlagenkristalle, Kristalle, die durch Ionenaustausch entstehen, Mischkristalle, Legierungsbildung) und dementsprechend anderes Orientierungsverhalten zeigen können.

B. Keim

1. Gitterfehler: Nulldimensionale Fehler haben nach den vorliegenden Erfahrungen keinen Einfluß auf den Orientierungszustand (s. A 1 a). Über den Einfluß eindimensionaler Fehler, abgesehen von den Versetzungen in der Grenzfläche und zweidimensionaler Fehler auf den Orientierungszustand, ist noch nichts bekannt, doch dürften solche Fehler, abgesehen von den Stapelfehlern in Metallen mit dichtester Kugelpackung, wegen der mit ihnen verbundenen hohen freien Enthalpie kaum auftreten.

2. Fremdadsorptionsschichten können sich auf einem Keim nur bei hoher Konzentration des Sorbats bilden (z. B. bei hoher Konzentration von Zusätzen während der elektrolytischen Kristallabscheidung). Da in diesem Fall jedoch die Unterlage schon vorher mit einer starken Adsorptionsschicht überzogen ist, findet auf kristallinen Unterlagen von vornherein keine zur Unterlagenfeinstruktur in Beziehung stehende Keimbildung statt.

3. Diffusion von Unterlagenbausteinen in den Keim: Hierfür gilt das unter A 6 Gesagte.

C. Adsorptionsschicht

Die Adsorptionsschicht enthält außer den Keimbausteinen im allgemeinen auch Fremdmoleküle (s. oben), was streng genommen bei der Ermittlung der thermodynamischen Größen des zweidimensionalen Gases, das der Ableitung der Keimbildungswahrscheinlichkeit zugrunde liegt, und bei der Berechnung von N_a zu berücksichtigen wäre. Wenn Keimbausteine und Fremdmoleküle chemisch miteinander reagieren können, bilden sich unter Umständen Fremdkeime oder eine neue von der ursprünglichen verschiedene Oberfläche mit anderem σ_U . Dies trifft jedoch bei den Alkalihalogeniden nicht zu.

D. Mutterphase

Schließen wir reaktionsfähige Fremdgase in der Mutterphase aus, so bleibt als wesentlichster Einfluß der Mutterphase auf den beobachtbaren Orientierungszustand der Kristallabscheidung die Keimbildung

²⁶ D. W. PASHLEY, Oriented deposits on crystalline substrates. Proc. Physic. Soc. A **65** (1952) 33–38.

in der Mutterphase und anschließende Anlagerung an die Unterlagensoberfläche (Abscheidungsmechanismus nach SCHULZ²⁷). Dies ist möglich:

1. wenn die Mutterphase auch Fremdmoleküle enthält und durch deren Gegenwart die mittlere freie Weglänge der Keimbausteine so stark verkleinert wird, daß sie vor Erreichen der Unterlage bereits viele Zusammenstöße miteinander erleiden;

2. wenn die Moleküldichte in der Mutterphase hinreichend groß ist, verglichen mit der in der Adsorptionsschicht, d. h. bei niedriger freier Adsorptionseenthalpie oder hoher Unterlagentemperatur;

3. wenn die Änderung der freien Enthalpie des Gesamtsystems durch die Bildung der Grenzfläche Keim-Unterlage größer ist als durch die Bildung einer Oberfläche gleicher Größe, also in unserem Beispiel, wenn $\sigma < \sigma_G - \sigma_U$.

Der SCHULZ-Mechanismus erlaubt zwar unter der Voraussetzung der Existenz einer temperaturabhängigen Fremdadsorptionsschicht die Deutung der Temperaturabhängigkeit einiger Verwachsungen von Alkalihalogeniden, im allgemeinen versagt er jedoch. Er dürfte daher bei den Verwachsungen der Alkalihalogenide im allgemeinen nicht vorliegen, dagegen ist z. B. die Schwierigkeit, Zink und Cadmium epitaxial durch Aufdampfen auf Einkristalle niederzuschlagen, sehr wahrscheinlich auf ihn zurückzuführen.

Zusammenfassend können wir feststellen: Von den zahlreichen theoretisch nicht berücksichtigten Parametern können nur zwei einen Beitrag zur Temperaturabhängigkeit des Abscheidungs Vorganges von Alkalihalogeniden auf Alkalihalogeniden liefern, nämlich die Oberflächenstruktur und der Bedeckungsgrad durch Fremdadsorptionsschichten. Ein Teil der übrigen Parameter, z. B. die unter A1b, 1c, 4 genannten — ebenso natürlich auch die Oberflächenstruktur und der Bedeckungsgrad durch Fremdadsorptionsschichten — kann jedoch nicht nur von gleichindizierter Fläche zu gleichindizierter Fläche verschiedener Exemplare desselben Kristalls, sondern auch innerhalb einer bestimmten Fläche örtlich stark schwanken, was sich in entsprechenden Schwankungen des Orientierungszustandes äußert. Diese Schwankungen sind durch Elektronenbeugung nicht beobachtbar, da diese Methode über den gesamten vom Elektronenstrahl getroffenen Teil der Oberfläche summiert; durch elektronenmikroskopische und in

²⁷ L. G. SCHULZ, Structure and growth of evaporated lithium fluoride and sodium chloride films on amorphous substrates. J. Chem. Physics **17** (1949) 1153—1162.

beschränktem Maß auch durch lichtmikroskopische Untersuchungen (vgl. dazu³ und Abschnitt 4) können sie dagegen leicht ermittelt werden (s. Abschnitt 2). Um tieferen Einblick in den Mechanismus der Keimbildung auf Grenzflächen zu bekommen, müssen daher die verschiedenen Untersuchungsverfahren kombiniert werden.

4. Epitaxiale Kristallabscheidung

Im folgenden soll untersucht werden, welche Aussagen sich aus der Theorie für die wichtigsten Fragen des epitaxialen Wachstums ergeben und welche Schlüsse auf Grund der Theorie aus den verschiedenen charakteristischen Temperaturen gezogen werden können. Diese Fragen sind:

1. Wann tritt Epitaxie auf?
2. Welche Orientierung zeigen die epitaxial abgeschiedenen Kristalle?
3. Welche Form und gegenseitige Anordnung haben die Kristalle?

1. Epitaxie tritt dann auf, wenn die freie Enthalpie G des Gesamtsystems für eine oder einige Orientierungen der abgeschiedenen kristallinen Phase verglichen mit den übrigen Orientierungen und anderen Phasen (amorph, flüssig) hinreichend gering ist und der Einfluß der Parameter, die der Epitaxie entgegenwirken können (z. B. Fremdkeime, Verdampfung der Unterlage, FremdadSORPTIONSschichten, Gitterfehler und Keimbildung in der Mutterphase, vgl. Abschnitt 3), vernachlässigt werden kann. Berücksichtigen wir die freie Kanten- und Eckenenthalpie der abgeschiedenen Kristallaggregate nicht, so bleibt als wesentlichste, mit der Orientierung wechselnde Größe die freie Grenzflächenenthalpie σ_G , und $G - G(\sigma_G) = g^*(\sigma_G)(\mu - \mu_a) + \Phi(\sigma_G)$ muß als Funktion der Orientierung hinreichend ausgeprägte Minima haben (s. Abb. 13). Die Bedingung „hinreichend ausgeprägt“ besagt, daß

$\bar{\Phi}(\bar{\sigma}_G) - \Phi_{\min}(\sigma_G^{\min})$ mit $g^*(\mu - \mu_a)$ vergleichbar sein muß. Ist $g^*(\mu - \mu_a) \gg \bar{\Phi}(\bar{\sigma}_G) - \Phi_{\min}(\sigma_G^{\min})$, was im Falle sehr starker Minima von $\Phi(\sigma_G)$ bei hoher Übersättigung auftritt und bei schwach ausgeprägten Minima selbst bei geringer Übersättigung zutreffen kann, ist keine Epitaxie zu

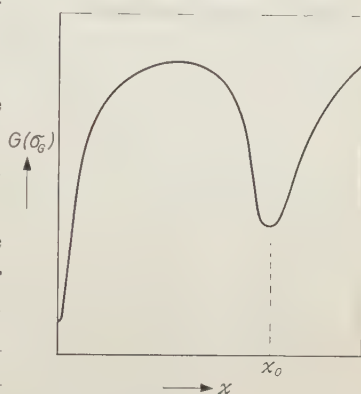


Abb. 13. Schematische Darstellung der Abhängigkeit von $G(\sigma_G)$ von der Keimorientierung, gekennzeichnet durch die Winkel Ψ und χ ($\Psi = \text{const.}$)

erwarten. Dies ist am Beispiel der Gl. (24) und (25) leicht einzusehen — die Keimbildungswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Orientierungen wird nach ihnen mit zunehmenden $\mu - \mu_a$ unabhängig von den Unterschieden in den σ_G ungefähr gleich —, gilt jedoch allgemein, auch für die Abscheidung ohne Keimbildung, da in diesem Fall die Bausteine der kristallinen Phase bei sehr hoher Übersättigung nicht mehr die dem Minimum von G entsprechenden Lagen einnehmen können. Damit ergeben sich folgende Bedingungen für das Zustandekommen einer epitaxialen Kristallabscheidung:

a) Die freie Enthalpie des Gesamtsystems muß bei Abscheidung einer kristallinen Phase kleiner sein als bei Abscheidung einer amorphen oder flüssigen Phase, vorausgesetzt, daß keine Sekundärreaktionen, die unter Umständen zu Epitaxie führen können, z. B. bei Sn auf Ag²⁴, stattfinden.

b) Die Übersättigung muß klein genug sein, so daß das Gesamtsystem in den Zustand minimaler freier Enthalpie übergehen kann. Da die Übersättigung im wesentlichen durch die Teilchendichte N_a in der Adsorptionsschicht und die Temperatur T der Unterlage gegeben ist, bedeutet diese Bedingung, daß bei gegebener Teilchendichte N_a (bestimmt durch N_D , ΔG_a und T) die Unterlagentemperatur T hinreichend groß sein muß, bei gegebener Temperatur die Teilchendichte hinreichend klein.

c) Die freie Grenzflächenenthalpie der abgeschiedenen Kristallaggregate muß als Funktion der Orientierung in bezug auf die Unterlage Minima aufweisen.

d) Die Temperatur der Unterlage, die notwendig ist, um bei der gegebenen freien Adsorptionsenthalpie und Teilchendichte in der Mutterphase die Übersättigung hinreichend klein zu halten (vgl. b), darf nicht so hoch sein, daß bereits eine merkliche Verdampfung der Unterlage stattfindet.

e) Die Zahl der Fremdkeime und der Gitterfehler in der Unterlage muß klein gegen die Gesamtzahl der während der Abscheidung gebildeten Keime sein.

f) Die FremdadSORPTIONSSCHICHTEN dürfen nicht so dick sein, daß sie nicht vor oder während der Abscheidung ganz oder teilweise desorbiert werden können.

g) Die Moleküldichte in der Mutterphase sowie die Dichte der in ihr enthaltenen Fremdmoleküle muß bei gegebenen Werten der spezifischen freien Oberflächen- und Grenzflächenenthalpien sowie der freien Adsorptionsenthalpie so klein sein, daß die Zahl der in der Mutterphase

gebildeten Keime klein ist gegen die Zahl der in der Adsorptionsschicht gebildeten.

h) Soll die Epitaxie der in der Mutterphase vorhandenen Teilchen untersucht werden, so müssen chemische Reaktionen in der Mutterphase, in der Adsorptionsschicht und mit der Unterlage ausgeschlossen werden.

Alle diese Bedingungen müssen gleichzeitig erfüllt sein, was zum Teil bei vielen Substanzen unter geeigneten Abscheidungsbedingungen relativ leicht möglich ist, z. B. bei den Bedingungen e, f, g, h. Ein Teil der Bedingungen ist jedoch grundsätzlicher Art, z. B. a und c.

Eine wichtige Folgerung ergibt sich aus dem oben Dargelegten: Epitaxie ist weder an eine Übereinstimmung des Gittertyps, der Gitterabstände oder der Bindungsverhältnisse der Verwachsungspartner gebunden, solange die Bedingungen a bis h, insbesondere Bedingung c, erfüllt sind, welche einen weiten Spielraum der drei Größen zulassen.

2. Allgemeine Aussagen über die Orientierung der abgeschiedenen Kristalle können nicht gemacht werden, da die spezifischen freien Grenzflächenenthalpien σ_G als Funktion der Orientierungswinkel nicht allgemein berechnet werden können. Nur in einfachen Fällen ist eine angenäherte Berechnung möglich (s. I). In speziellen Fällen, z. B. bei gleichem Gittertyp und gleichen Bindungsverhältnissen der Verwachsungspartner können jedoch auf Grund der Definition von σ_G durch geometrische Betrachtungen qualitative Aussagen über die zu erwartenden Orientierungen gemacht werden. Zum Unterschied gegenüber den schon früher gebräuchlichen geometrischen Überlegungen („ein- und zweidimensionale Gitteranalogien“) beziehen sich unsere Betrachtungen jedoch auf Grenzflächen bestimmter Größe und Form, wodurch die Orientierungsverhältnisse von der Größe und Form der Grenzfläche abhängig werden.

3. Die Form und gegenseitige Anordnung hängt im wesentlichen von den Werten von σ , σ_U und σ_G ab, wenn die Abscheidung an Gitterfehlern, Fremdkeimen usw. vernachlässigt wird und die Oberflächenstruktur nicht zu stark schwankt. Ist $\sigma_U = \sigma + \sigma_G$, was wiederholbar praktisch nur bei der Abscheidung auf der arteigenen Unterlage möglich ist, so bilden sich sukzessive monomolekulare Schichten, im Fall $\sigma_U > \sigma + \sigma_G$ entsteht zunächst eine ein- oder mehrmolekulare Schicht und auf dieser im allgemeinen isoliert liegende räumliche Keime; ist schließlich $\sigma_U < \sigma + \sigma_G$, so bilden sich von vornherein isoliert liegende räumliche Keime (s. I), deren Form und Größe nur in einfachen Fällen

angenähert berechnet werden kann. Die sukzessive Abscheidung monomolekularer Schichten bzw. die Abscheidung einer einmolekularen Schicht und die Bildung von Keimen auf ihr, die fast allen bisherigen Diskussionen der Epitaxie zugrunde liegt, ist also bei voneinander verschiedenen Verwachsungspartnern nur sehr selten möglich bzw. auf bestimmte Verwachsungsvorgänge ($\sigma_U > \sigma + \sigma_G$) beschränkt. Zu letzteren zählt z. B. die Abscheidung vieler organischer Kristalle auf Alkalihalogeniden oder homöopolaren Kristallen, jedoch nicht die Abscheidung der meisten Metalle auf Alkalihalogeniden.

Von den experimentell zugänglichen Größen bei der epitaxialen Abscheidung sollen abschließend nur die verschiedenen charakteristischen Temperaturen bei der Abscheidung durch Aufdampfung im Hochvakuum diskutiert werden.

1. Die Temperatur beginnender azimuthaler Orientierung (T_{II}) und die Temperatur vollständiger Einkristall-Orientierung in dünnen noch nicht zusammenhängenden Schichten (T_{E1}). Sie sind experimentell dadurch gekennzeichnet, daß bei Elektronenbeugungsuntersuchungen die DEBYE-SCHERRER-Ringe bei Durchstrahlung und Reflexion in Kreisbögen, die für die Unterlagenfeinstruktur und -symmetrie charakteristisch sind, aufspalten bzw. daß in Durchstrahlung und Reflexion für die Unterlagenfeinstruktur charakteristische punktförmige Reflexe auftreten. Zwischen beiden Temperaturen nimmt die Länge der Kreisbögen kontinuierlich auf den Punktdurchmesser ab. Nach der vorliegenden Theorie sind die Temperaturen dadurch zu erklären, daß bei der gegebenen freien Absorptionenthalpie ΔG_a und Dichte N_D der auftreffenden Teilchen die Übersättigung in der Adsorptionsschicht gerade so klein wird, daß das System den kleinsten Wert der freien Enthalpie annehmen kann (falls $\sigma_U > \sigma + \sigma_G$) bzw. daß die Keimbildungswahrscheinlichkeit für Keime mit hohen (bei T_{II}) bzw. auch mit niedrigen (bei T_{E1}) σ_G -Werten klein wird gegenüber der für die Keime mit den niedrigsten σ_G -Werten (falls $\sigma_U < \sigma + \sigma_G$). Die beiden Temperaturen sind daher von der Aufdampfgeschwindigkeit (gegeben durch N_D) abhängig und ziemlich komplexe Größen, da sie einerseits durch ΔG_a bestimmt sein können — bei konstanter Aufdampfgeschwindigkeit und Unterlagentemperatur kann N_a und damit die Übersättigung $\mu - \mu_a$ in der Adsorptionsschicht infolge geringer ΔG_a -Unterschiede für eine bestimmte Aufdampfsubstanz erheblich von Unterlage zu Unterlage schwanken —, sie können andererseits aber auch durch die verschieden starke Orientierungsabhängigkeit von σ_G

verglichen mit σ und σ_U bedingt sein. Eine Entscheidung darüber ist nur durch genauere Untersuchungen, z. B. durch Bestimmung der Absolutwerte der Keimbildungswahrscheinlichkeit möglich.

Dieser Deutung stehen zwei andere gegenüber: Nach der einen^{12, 28, 29} sind die Temperaturen T_{II} und T_{E1} dadurch bedingt, daß die adsorbierten Atome oder Moleküle, die unter den genannten Temperaturen ganz oder bevorzugt in den für sie günstigen Potentialtöpfen der Unterlageneroberfläche sitzen und nicht miteinander wechselwirken können, bei diesen Temperaturen die nötige thermische Energie bekommen, um die Potentialtöpfe zu verlassen und miteinander wechselwirken zu können, d. h. die beiden Temperaturen werden auf die Größe der freien Aktivierungsenthalpie ΔG_D für Oberflächendiffusion zurückgeführt. Dieser Mechanismus kann bei tiefen Temperaturen und hohen $|\Delta G_D|$ -Werten realisiert sein, tritt jedoch in einem Großteil der untersuchten Epitaxiefälle nicht auf und kann daher nur in sehr beschränktem Maße zur Deutung der Temperaturabhängigkeit dienen. Dies zeigt sowohl Theorie als auch Experiment. Da die Beträge der freien Adsorptionseenthalpie ΔG_a im allgemeinen unter etwa 50 000 cal/Mol liegen und auf Gleichgewichtsflächen $\Delta G_D \approx \frac{1}{5} - \frac{1}{10} \Delta G_a$ ist, ist im allgemeinen $|\Delta G_D| < 5000$ bis 10 000 cal/Mol. Die daraus resultierenden Platzwechselhäufigkeiten $\nu = \nu_a e^{\frac{\Delta G_D}{kT}}$, unter der üblichen Annahme $\nu_a \approx 10^{13}$ berechnet, sind für verschiedene Temperaturen in Abb. 14 eingetragen. Berücksichtigt man noch, daß für den Übergang aus den Potentialmulden in die Gleichgewichtslagen im Falle der gegenseitigen Wechselwirkung der Atome bzw. Moleküle im allgemeinen nur ein Bruchteil von ΔG_D notwendig ist — die Lagenänderungen der Atome und Moleküle sind kleiner als die Atomabstände in der Unterlage, so daß keine Potentialberge überwunden werden müssen —, so werden die Platzwechselhäufigkeiten noch um einige Zehnerpotenzen größer, wodurch in den meisten untersuchten Fällen auch unter T_{II} bzw. T_{E1} eine hinreichende Beweglichkeit der Teilchen gesichert ist. Das Argument von seiten des Experiments gegen die erwähnte Vorstellung liegt in der elektronenmikroskopischen Beobachtung, daß dünnste Aufdampfschichten auf Einkristallen, auch wenn sie noch nicht orientiert sind, bereits aus isolierten Körnern bestehen, daß also bereits merkliche Oberflächendiffusion stattgefunden hat.

²⁸ H. GÖTTSCHE, Über die Orientierung dünner Aufdampfschichten von Metallen. Z. Naturforsch. **11a** (1956) 55–68.

²⁹ H. RAETHER, Elektroneninterferenzen. Handbuch für Physik **32**, S. 540.

Die zweite Deutung³⁰ sieht in den genannten Temperaturen, genauer in der anschließend zu diskutierenden Temperatur vollständiger azimuthaler Orientierung T_{E2} in dicken Schichten „Temperaturen beginnender zweidimensionaler Reaktion der Gastteilchen mit den korrespondierenden Bausteinen der Trägerebene“, wobei die Temperatur notwendig ist, um die Bindungen in den ankommenden Teilchen und in der Unterlage senkrecht zur Oberfläche aufzulockern. In unserer

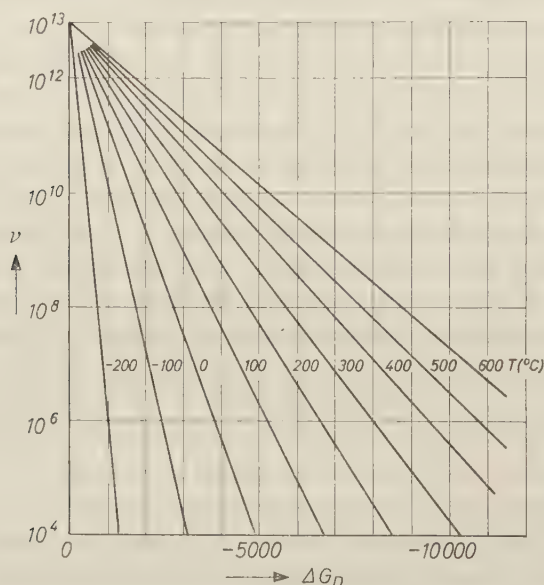


Abb. 14. Mittlere Platzwechselhäufigkeit als Funktion der freien Aktivierungsenthalpie für Oberflächendiffusion

Beschreibungsweise würde dies bedeuten, daß die bei tiefen Temperaturen nicht von der Orientierung abhängigen σ_G infolge einer temperaturbedingten Änderung der Bindungsverhältnisse mit zunehmender Temperatur stark orientierungsabhängig werden und so zu einer Orientierung führen, während bei uns σ_G stets orientierungsabhängig ist und die dadurch bedingte Richtungsabhängigkeit sich wegen der hohen Übersättigung bei niedrigen Temperaturen nicht ausbilden kann. Die Beobachtung, die zu der zweiten Deutung führte, nämlich daß T_{E2} mit zunehmender Härte der abgeschiedenen Substanz und der Unterlagensubstanz zunimmt, ist nach uns dadurch zu erklären, daß

³⁰ A. NEUHAUS, Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie) (Partiell-isomorphe Systeme XII). Fortschr. Mineral. **29/30** (1950/51) 136–296.

mit zunehmendem σ bei konstantem σ_U und σ_G der orientierungsunabhängige Term in $\Delta G(g^*)$ vergrößert und damit die für die Ausbildung der Orientierung wesentliche relative Tiefe der durch die Orientierungsabhängigkeit von σ_G bedingten Minima vermindert wird, bzw. dadurch, daß bei konstantem σ und σ_G mit zunehmender Härte — und damit im allgemeinen mit zunehmendem σ_U — die freie Adsorptionsenthalpie ΔG_a zunimmt, was bei sonst konstanten Bedingungen eine höhere Übersättigung in der Adsorptionsschicht bedeutet; um bei hohen σ_U -Werten die gleiche Übersättigung zu bekommen wie bei niedrigen σ_U -Werten, muß daher die Unterlage stärker erwärmt werden. Eine andere Deutung für die Zunahme der charakteristischen Temperaturen mit zunehmender Härte der Unterlage ergibt sich nach Teil I aus der Abhängigkeit der Dicke der Fremdsorptionsschicht von σ_U (s. Teil I).

2. Temperatur vollständiger Einkristallorientierung in dicken Schichten (T_{E2}): Diese kann u. U. wesentlich höher liegen als T_{E1} . Bei der Abscheidung auf der Anfangsschicht weicht die Übersättigung im allgemeinen wesentlich von der auf der unbedeckten Unterlage ab. Für letztere ist ja bei gegebenem N_D und T die freie Adsorptionsenthalpie ΔG_a maßgebend, die kleiner, gleich oder größer als die freie Adsorptionsenthalpie ΔG_a^0 der abgeschiedenen Substanz auf der arteigenen Unterlage sein kann. Ist $\Delta G_a^0 > \Delta G_a$, so ist die Übersättigung bei der Keimbildung auf der Anfangsschicht größer als bei der Keimbildung auf der unbedeckten Unterlage. Dementsprechend können sich auf der Anfangsschicht nicht nur Keime in paralleler Orientierung bilden (Weiterwachsen der Anfangsorientierung), sondern auch Keime, deren $\Delta G'(g^*) \gtrsim \Delta G(g^*)$, wobei $\Delta G(g^*)$ die Änderung der freien Enthalpie des Gesamtsystems bei der Bildung eines Keims auf der unbedeckten Unterlage ist. Dadurch geht die Anfangsorientierung verloren. Soll sie aufrecht erhalten bleiben, so muß die Teilchendichte im Dampfraum so klein werden, daß die Übersättigung nur noch zur Bildung von Keimen in Parallelorientierung ausreicht. Für den häufig beobachteten Verlust der Anfangsorientierung mit zunehmender Schichtdicke gibt es jedoch auch noch weitere Ursachen, z.B. Abscheidung von Fremdkeimen oder Keimbildung im Dampfraum, so daß dicke einkristallin orientierte Schichten nur unter Beachtung verschiedener Vorsichtsmaßnahmen abgeschieden werden können.

3. Die maximale Temperatur für Zwillingsbildung T_Z ist die Temperatur, oberhalb der die Übersättigung so klein ist, daß keine Zwillingsbildung mehr stattfinden kann. Da die Zwillingsorientierung im allgemeinen *die* orientierte Verwachsung einer Substanz mit sich selbst

ist, die den geringsten Unterschied der freien Enthalpie gegenüber dem ungestörten Kristall besitzt, wächst jeder Kristall oberhalb T_Z ungestört weiter, so daß also $T_Z = T_{E2}$. Dies gilt jedoch nur, wenn der Kristall, auf dem sich ein Zwillingskeim bildet, ungestört ist; ist er gestört, d.h. enthält er z.B. Korngrenzen, Versetzungen oder Spannungen, wie es im allgemeinen in zusammenhängenden Anfangsschichten auf artfremden Unterlagen der Fall ist, oder sind Fremdkeime auf ihm vorhanden, so kann, wie die Erfahrung zeigt^{3, 18, 31}, T_Z wesentlich höher liegen. Die von LÜDEMANN³² geübte Kritik an dieser Deutung von T_Z ist teils berechtigt, teils nicht. Berechtigt ist sie, weil in der ursprünglichen Formulierung³ nur die Übersättigung berücksichtigt war, was einer wahrscheinlich unzulässigen Verknüpfung zwischen der Änderung der freien Enthalpie bei der Zwillingskeimbildung $\Delta G_Z (g_Z^*)$ und dem Dampfdruck entspricht, während nach den hier dargestellten Überlegungen die Bildungswahrscheinlichkeit für einen Zwillingskeim nach (4) oder (17) außer durch die Übersättigung auch noch durch $\Delta G_Z (g_Z^*)$ bzw. $\Phi_Z (g_Z^*)$ bestimmt ist, wobei zwischen den beiden letzten Größen und der Übersättigung kein Zusammenhang bestehen muß. Unberechtigt erscheint die Kritik deshalb, weil T_Z von der Aufdampfgeschwindigkeit abhängt, so daß die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment auch dadurch zum Teil hervorgerufen sein können. So beobachtete z. B. NEUHAUS³³ bei LiF ($T_Z = 410^\circ\text{C}$ nach³¹) ein $T_{E2} = T_Z = 315^\circ\text{C}$, und nach eigenen Beobachtungen (Aufdampfgeschwindigkeit $< 1 \text{ \AA}/\text{sec}$) konnte bei 300°C noch keine Zwillingsbildung festgestellt werden. Genaue Aussagen können erst gemacht werden, wenn T_Z als Funktion der Aufdampfgeschwindigkeit bekannt ist¹⁶.

4. Die Höchsttemperatur für Kondensation (T_K) ist die Temperatur, bei der gerade noch merkliche Substanzabscheidung stattfindet, d. h. bei der z.B. in kurzer Zeit nach Bedampfungsbeginn im Elektronenbeugungsdiagramm eine Abscheidung nachgewiesen werden kann oder bei Metallniederschlägen Leitfähigkeit festzustellen ist. Nehmen wir an, daß dies bei der Keimbildungszahl $I = I_0$ der Fall ist, so erhalten wir nach (4) oder (12) bei Auflösung nach $N_D = N_D(T)$ eine Funktion der

³¹ H. LÜDEMANN, Über die Struktur dünner auf Einkristallunterlagen aufgedampfter Alkalihalogenide. *Z. Naturforsch.* **9a** (1954) 252–259.

³² H. LÜDEMANN, Zwillingsbildung in aufgedampften Alkalihalogenidschichten vom NaCl-Typ. *Z. Kristallogr.* **108** (1957) 397–418.

³³ A. NEUHAUS, Über die Keimbildung und orientierten Stoffabsatz auf artfremden kristallinen Oberflächen. *Z. Elektrochem.* **56** (1952) 453–458.

Form $N_D = A e^{\frac{\Delta G_K(g^*) + 2\Delta G_a - \Delta G_D}{2kT}}$, wobei A eine im Vergleich zum Exponenten langsam mit der Temperatur veränderliche Größe ist, die im wesentlichen vom Diffusionsvorgang von der Größe des Keims und des Keimrandes abhängt. Aus der Steigung von $\ln N_D = f(1/T)$ kann nur $\Delta G_K(g^*) + 2\Delta G_a - \Delta G_D$ bestimmt werden. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse der einzigen bisher im Zusammenhang mit der Epitaxie vorliegenden Untersuchung von T_K ³⁴ zu beachten.

Zusammenfassend läßt sich über die verschiedenen charakteristischen Temperaturen sagen, daß sie nur wenig Aufschluß über die Vorgänge bei der epitaxialen Abscheidung und die einzelnen für sie wichtigen Parameter geben, insbesondere wenn die Aufdampfgeschwindigkeit nicht in kontrollierbarer Weise verändert wird oder gar nicht genau bekannt ist. Um zu einem mehr als grob qualitativen Verständnis der Epitaxie zu gelangen, ist es wichtig, nicht nur die Orientierung und deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Aufdampfgeschwindigkeit zu wissen, sondern vor allem auch die absolute Keimbildungswahrscheinlichkeit und die Form der abgeschiedenen Kristalle sowie ihre lokalen Schwankungen zu kennen. Insbesondere ist zwischen den beiden in I diskutierten Abscheidungsmechanismen, dem VOLMER-WEBER- und dem STRANSKI-KRASTANOV-Mechanismus zu unterscheiden. Dies sollte bei den künftigen Untersuchungen beachtet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Universität München durchgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. ROLLWAGEN, danke ich für die stete Förderung der Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Firma Siemens und Halske und der Firma Leitz bin ich für die Bereitstellung von Geräten und Einkristallmaterial für den experimentellen Teil der Arbeit zu Dank verpflichtet.

II. Physikalisches Institut der Universität München

³⁴ T. N. RHODIN JR., Oriented arrangements of thin aluminium films formed on ionic substrates. Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 215–233.

Gitterfehlordnung und physikalische Eigenschaften hexagonaler und kubischer Eiskristalle

Von H. GRÄNICHER

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. Januar 1958)

Abstract

The structural evidence on hexagonal and cubic ice crystals and their physical properties which strongly depend on the hydrogen arrangement are summarized. All possibilities of configurational changes in the ideal and in the real crystal are studied. It is shown that the electric properties can only be explained by the coexistence of ionized states (H_3O^+ and OH^-) and of orientational defects (doubly-occupied and vacant bonds). These typical lattice imperfections also account for the line breadth of the proton magnetic resonance, the mechanical relaxation and the thermal behaviour (zero-point entropy). For the self-diffusion other independent processes, presumably SCHOTTKY defects, must be essential. The theoretical considerations have been extended to the case of cubic (diamond) ice and several predictions are made.

Auszug

Die Kenntnisse über die Struktur hexagonaler und kubischer Eiskristalle sowie ihre physikalischen Eigenschaften, welche empfindlich von der Anordnung der Wasserstoffatome abhängen, werden zusammengefaßt. Alle Möglichkeiten für Konfigurationsänderungen im Ideal- und Realkristall werden untersucht. Es läßt sich eindeutig zeigen, daß die elektrischen Eigenschaften nur durch die gleichzeitige Existenz von Ionenzuständen (H_3O^+ und OH^-) und Orientierungsfehlern (doppeltbesetzte und leere Bindungen) gedeutet werden können. Durch diese charakteristischen Eigengitterfehler können auch die Linienbreite der Protonenspinresonanzen, die mechanische Relaxation und das thermische Verhalten (Nullpunktsentropie) erklärt werden. Für die Selbstdiffusion dagegen sind andere Prozesse — vermutlich SCHOTTKY-Fehlordnung — maßgebend. Die entwickelten Vorstellungen gestatten einige theoretische Voraussagen für das kubische (Diamant-)Eis.

1. Einleitung

Wasser und seine feste Phase, das Eis, sind für das gesamte Naturgeschehen von zentraler Bedeutung. In ihren Eigenschaften weichen sie stark von den als normal zu bezeichnenden Flüssigkeiten und

Festkörpern ab. So fand bereits NERNST, daß Wasser den von ihm aufgestellten Wärmesatz nicht befolgt. Durch spätere genauere Messungen^{22*} wurde die Diskrepanz — Nullpunktsentropie genannt — bestätigt. Ein anderes Problem stellt die Struktur des Eises dar, indem die Lage der Wasserstoffatome erst in neuester Zeit mit Neutronenbeugung bestimmt werden konnte. PAULING⁴⁹ hatte 1935 die Hypothese aufgestellt, daß mit bestimmten Einschränkungen die Anordnung der Wasserstoffatome statistisch sei. Diese Vorstellung erklärt zwanglos die beobachtete Nullpunktsentropie. Berechnungen der Gitterenergie^{7,15,55} ergaben jedoch beträchtliche Energieunterschiede zwischen verschiedenen möglichen Anordnungen der H-Atome, so daß die Voraussetzungen der PAULING-Hypothese als nicht erfüllt betrachtet wurden. Die Strukturuntersuchungen mit Neutronen^{50,69} bestätigten jedoch das PAULINGSche Modell.

Mit dem Problem der Nullpunktsentropie ist die Frage verknüpft, ob und bei welchen Temperaturen Umlagerungen der H-Anordnungen auftreten. Schon früh war vermutet worden, daß zwischen den Konfigurationsänderungen und den dielektrischen Eigenschaften bei tiefen Frequenzen ein Zusammenhang bestehen müsse. BJERRUM⁷ führte 1951 zur Deutung des dielektrischen Verhaltens und der elektrischen Leitfähigkeit für Eis charakteristische Eigengitterfehler (Orientierungsfehler und Ionenzustände) ein. Diese Idee erwies sich bei der quantitativen Berechnung als fruchtbar und gestattete das dielektrische Verhalten reiner und künstlich verunreinigter Eiskristalle in jeder Beziehung zu erklären^{25,62,63}.

In der vorliegenden Arbeit werden alle denkbaren Fehlordnungsprozesse zusammengestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Aus dieser Analyse folgt *eindeutig*, daß die Erklärung der elektrischen Eigenschaften des Eises nur durch Orientierungsfehler und Ionenzustände möglich ist, daß aber beide Fehlerarten vorhanden sein müssen. Die Selbstdiffusion hingegen erfolgt über einen anderen Mechanismus, welcher keine Konfigurationsänderungen bewirken kann. Die für das Verständnis der Nullpunktsentropie wichtigen Umlagerungsprozesse erweisen sich daher als die gleichen, welche das elektrische Verhalten bestimmen. Man gelangt damit auf eine in sich konsistente Erklärung der thermischen und aller strukturempfindlichen Eigenschaften der Eiskristalle, und einige interessante Voraussetzungen sind möglich.

* Die kleinen Zahlen verweisen auf das alphabetisch geordnete Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Unter gewöhnlichen Bedingungen kristallisiert Wasser in einer hexagonalen Struktur. Es gibt aber auch eine mit ihr eng verwandte kubische Struktur, in welcher die Sauerstoffatome ein Diamantgitter besetzen. Die experimentellen Ergebnisse über die Existenz und die strukturellen Eigenschaften dieses „Diamanteises“ werden in Abschnitt 2 zusammengestellt. Die Bindungsverhältnisse sind weitgehend gleich wie im hexagonalen Eis, so daß die theoretischen Überlegungen auch auf kubisches Eis angewandt werden können. Als wichtigste Folgerung ergibt sich, daß kubisches Eis eine gleich große Nullpunktsentropie wie hexagonales Eis besitzt.

2. Über die Existenz und die Struktur des kubischen Eises

2.1 Kubisches Eis durch Kristallisation aus flüssiger Phase

Die erste Beobachtung kubischer Eiskristalle im Laboratorium wurde 1896 von BARENDRECHT² gemacht. Auf der Suche nach Hydraten des Äthylalkohols entdeckte er, daß bei tiefen Temperaturen aus einer mehr als 50%igen Lösung von Äthylalkohol in Wasser kleine reguläre Kristalle entstanden, welche sich im Polarisationsmikroskop als isotrop erwiesen. Er beobachtete, daß auch aus wäßrigen Lösungen anderer Alkohole und Aldehyde stets gleichartige kubische Kristalle auftraten, und schloß daraus, daß es sich um Eiskristalle handeln müsse.

Diese Versuche wurden von COHEN und VAN DER HORST^{17, 31} wieder aufgenommen. Sie erhielten kubische Kristalle am besten bei etwa -35°C aus wäßriger Lösung von Aceton, aber auch von Acetyl- und Propylaldehyd wie auch aus Pyridin. Sie wiesen analytisch nach, daß die Kristalle aus reinem Eis bestanden. DEBYE-SCHERRER-Diagramme ergaben eine kubische Struktur mit einer Gitterkonstanten $a = 9,68 \text{ \AA}$ bei -35°C , und nach der Schwebemethode wurde die Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 1,057 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Daraus berechnet sich die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle zu $Z = 32$ und eine röntgenographische Dichte $\rho_x = 1,047 \text{ g cm}^{-3}$. TAMMANN⁶⁴ hatte festgestellt, daß sich Eiskristalle bei fester Temperatur wenige Grade unterhalb des Schmelzpunkts mit der Zeit ausdehnen. COHEN und VAN DER HORST¹⁷ zeigten, daß nur Eis, das im Kontakt mit Toluol oder Benzol eingefroren wurde, diesen Effekt zeigte und daß unter diesen Umständen das Eis zu einem kleinen Teil aus kubischen Kristalliten bestand. Die Dilatometermessungen können damit erklärt werden, daß sich nahe am Schmelzpunkt das kubische in hexagonales Eis verwandelt. Diese Eismodifikation, die sich also nur in Gegenwart organischer Stoffe bildet, nannten sie in Fortsetzung der Bezeichnung der Hochdruck-Modifikationen: *Eis VIII*.

Mikrophotographien kubischer Kristalle wurden von RAU⁵² 1944 im Rahmen einer Untersuchung der Gefriervorgänge des Wassers bei tiefen Temperaturen veröffentlicht. Seine Beobachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das Einfrieren kleiner unterkühlter Wassertropfen wird durch Gefrierkerne ausgelöst, die spezifische Temperaturbereiche ihrer Wirksamkeit haben. Die Untersuchung einer Vielzahl von Tropfen liefert ein sogenanntes Gefrierkernspektrum^{53, 54}. Als Gefrierkerne wirken kleine Verunreinigungen, z. B. Staubeilchen, und

außerdem erwies sich auch eine elektrische Polarisation als keimbildend. Die Bedeutung dieser Resultate für die Meteorologie wird allgemein anerkannt. Neuere Versuche von BIGG⁶, MOSSOP⁴⁵, JACOBI³⁴ und CARTE¹⁶ unter recht verschiedenartigen Versuchsverhältnissen haben ergeben, daß die Einfriertemperatur ganz reiner Wassertropfen stark von der Tropfengröße abhängt. Für Tropfen von 1 cm Durchmesser beträgt sie -31°C , für 1μ Durchmesser jedoch nur -40°C . Nur in geringem Maße hängt die Einfriertemperatur von der Abkühlgeschwindigkeit ab, indem rasche Temperaturniedrigung das Unterkühlen begünstigt. Diese Messungen sind mit der VOLMERschen Keimbildungstheorie auch quantitativ in guter Übereinstimmung. Es kann daher kein Zweifel darüber bestehen, daß bei diesen neuen Versuchen wirklich die *minimalen* Gefriertemperaturen erreicht wurden und daß unter diesen Verhältnissen „homogene Keimbildung“ auftritt.

Im Gegensatz dazu hatte RAU aus seinen verschiedenen Versuchen^{52,54} das Auftreten homogener Eiskeimbildung für Temperaturen oberhalb -72°C verneint. Außerdem soll es möglich sein, Gefrierkerne durch langes Lagern in Wasser oder feuchter Luft inaktiv werden zu lassen. Wenn auf diese Weise Gefrierkerne ausgeschaltet sind, soll es gelingen, Wassertropfen auf -72°C abzukühlen. Sie erstarren dann durch homogene Keimbildung zu *kubischen* Eiskristallen. Englische Forscher^{11,19} versuchten, diese RAUSchen Versuche mit sehr viel Sorgfalt zu wiederholen. Das Unterkühlen von Wasser bis -72°C und die Erzeugung kubischer Kristalle gelang ihnen jedoch nur, falls sie dem verwendeten Wasser reichlich Alkohol und ähnliche Stoffe zusetzten. Unter diesen Bedingungen dürfte kubisches Eis VIII entstanden sein.

2.2 Kubisches Eis durch Kristallisation aus der Dampfphase

RAU⁵² hatte festgestellt, daß kubische Kristalle auch durch direkte Kondensation auf die auf -72°C gekühlten Metallplatten entstehen. Dieser Befund ist durch die kurz vorher von KÖNIG³⁷ gemachten Elektronenbeugungsexperimente bestätigt. Auf dünnen Kollodiumfolien als Präparatsträger kondensierte im Temperaturbereich von -70° bis -160°C Wasserdampf und lieferte ein kubisches Beugungsdiagramm, das einem Diamantgitter zuzuschreiben ist. Er bestimmte die Gitterkonstante zu $a = 6,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$ bei -100°C . Bei 8 Molekülen pro Elementarzelle errechnet sich daraus eine Röntgendichte, die innerhalb der Meßgenauigkeit mit derjenigen des hexagonalen Eises übereinstimmt. Beim Erwärmen der kubischen Präparate auf etwa -80°C werden die Interferenzen schwächer, weil das Eis zu verdampfen beginnt, und gleichzeitig treten auch die Interferenzringe von hexagonalem Eis auf. Oberhalb -70°C dampft dann das Eis vollständig ab.

Es wurden gelegentlich Bedenken geäußert, ob es sich bei den Versuchen von KÖNIG wirklich um reines Eis handelte. Erst in allerneuester Zeit wurden in England und Japan unabhängig voneinander diese Versuche wiederholt^{8,29}. Die Resultate von KÖNIG konnten in allen Teilen bestätigt werden. Die Fortschritte der neuen Untersuchungen bestehen darin, daß das Vakuum in der Apparatur besser war ($\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$) und alle Spuren von Wasserdampf von den Wänden der Apparatur und vom photographischen Film durch eine mit flüssiger Luft beschickte Kühlfalle ausgefroren wurden. Auf dem gekühlten

Präparathalter bildete sich erst dann eine Eisschicht, wenn man von außen durch ein Glasrohr Wasserdampf einströmen ließ. Im Hinblick auf die Frage der Existenz des kubischen Eises sind besonders die Versuche von BLACKMAN und LISGARTEN⁸ aufschlußreich. Durchstrahlungsexperimente mit Trägerfolien von Formvar, Kollodium, amorphem Germanium und amorphem Quarz, sowie Reflexionsexperimente auf einkristallinen Silberschichten und auf Bleiglanzspaltflächen ergaben übereinstimmend das Resultat, daß die Struktur der aufgedampften Eisschicht von der Temperatur des Auffängers, jedoch nicht vom Auffängermaterial abhängt. In Abhängigkeit von der Auffängertemperatur wurden folgende Ergebnisse erhalten:

a) Bei Temperaturen zwischen -180° und -140°C entstanden diffuse Interferenzen, wie sie schon viel früher röntgenographisch von BURTON und OLIVER¹⁴, VEGARD und HILLESUND⁶⁷ und mit Elektronenbeugung von KÖNIG³⁷ beobachtet worden waren. Beim Erwärmen begannen bei etwa -120°C die diffusen Ringe sich innerhalb eines Temperaturintervalls von 2 bis 4°C in scharfe Ringe der kubischen Struktur zu verwandeln. Über die Deutung der diffusen Ringe siehe⁸.

b) Zwischen -140° und -120°C wurden kubische Diagramme erhalten, die einer Diamantstruktur der Sauerstoffatome entsprechen. Wie Tab. 1 zeigt, sind die neuesten Gitterkonstantenwerte⁸ für -130°C in guter Übereinstimmung mit denjenigen von KÖNIG³⁷ und dem röntgenographischen Wert von SHALLCROSS und CARPENTER⁵⁹. Die O—O-Abstände und die Dichten der hexagonalen und der kubischen Phase sind innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 1\%$) einander gleich.

Tabelle 1. Zusammenstellung von Literaturwerten der Gitterkonstanten

Die Angaben in kX wurden mit Hilfe des Faktors $\lambda_g/\lambda_s = 1,00204 \text{ \AA/kX}$ (1955) umgerechnet. In eckigen Klammern stehen die von PETERSON und LEVY⁵⁹ in ihrer Neutronenuntersuchung benützten Interpolationswerte. Wie K. LONSDALE⁴² zeigt, besteht eine deutliche Diskrepanz zwischen den röntgenographisch und interferometrisch bestimmten Ausdehnungskoeffizienten.

Modifikation	Gitterkonstante $a \text{ \AA}$	Gitterkonstante $c \text{ \AA}$	Achsenverhältnis c/a	Abstand O—O \AA	Abstand O—H \AA	Dichte g cm^{-3}	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Literatur
H₂O								
hexagonal	$4,5227 \pm 0,0014$	$7,3671 \pm 0,0012$	1,629	$\begin{cases} 2,763 \\ 2,769 \end{cases}$	0,99	0,917	0	43
	$4,5163 \pm 0,005$	$7,3477 \pm 0,0009$	1,627				— 46	49
	$4,5177 \pm 0,002$	$7,353 \pm 0,0035$	1,628	$\begin{cases} 2,757 \\ 2,761 \end{cases}$			— 66	66
	$4,493 \pm 0,004$	$7,337 \pm 0,006$	1,632	2,751			— 110	43
mittl. Wert:	$4,476 \pm 0,003$	$7,306 \pm 0,012$	1,632			$\begin{cases} 0,932 \\ \pm 0,004 \end{cases}$	— 185	8
kubisch	$6,350 \pm 0,008$	—	—	2,750	1,0	$0,934 \pm 0,004$	— 130	9, 59, 68
D₂O								
hexagonal	$4,5257 \pm 0,0014$	$7,368 \pm 0,0012$	1,629		1,003		0	43
	[4,513]	[7,355]	[1,630]	$\begin{cases} 2,752 \\ 2,765 \end{cases}$			— 50	50
	$4,5147 \pm 0,002$	$7,353 \pm 0,0035$	1,629				— 66	43
	$4,495 \pm 0,004$	$7,335 \pm 0,007$	1,632	2,751			— 130	8
	[4,489]	[7,327]	[1,632]	$\begin{cases} 2,755 \\ 2,746 \end{cases}$		0,997	— 150	50
kubisch	$6,351 \pm 0,008$	—	—	2,750			— 130	8

c) Für Auffängertemperaturen oberhalb -100°C wurde stets hexagonales Eis beobachtet, das sich bei nachfolgender Abkühlung nicht umwandelte. Zwischen -120° und -100°C traten jedoch scharfe Interferenzringe des kubischen und hexagonalen Eises gleichzeitig auf. Bei den röntgenographischen Untersuchungen⁵⁹ wurden ausschließlich solche Gemische erhalten. Sie zeigten auch nach einer Lagerung von 19 Stunden bei -190°C keine Änderung der Zusammensetzung. Es läßt sich also jede Phase („amorph“, kubisch oder hexagonal), nachdem sie bei entsprechenden Temperaturen gebildet wurde, ohne Veränderung abkühlen. Umwandlungen treten nur beim Erwärmen auf. Außer der bereits besprochenen Umwandlung „amorph“ \rightarrow kubisch, wandelt sich oberhalb -100°C nach⁸, bzw. -80°C nach³⁷ das Diamanteis in hexagonales Eis um. Bei BLACKMAN und LISGARTEN⁸ war allerdings das Vakuum so gut, daß meistens bei -110°C die kubischen Schichten völlig wegsублиmierten. Die Versuchsbedingungen von KÖNIG³⁷ konnten jedoch nachgeahmt und die Umwandlung kubisch \rightarrow hexagonal bei -80°C bestätigt werden.

d) Versuche mit D_2O ⁸ ergaben völlig übereinstimmende Ergebnisse. Die Gitterkonstanten sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich wie diejenigen von H_2O (Tab. 1).

2.3 Kubische Schneekristalle und Diskussion

Schon im 18. Jahrhundert wurden Schneekristalle beobachtet, die kubischen Habitus aufwiesen. Eine Literaturzusammenstellung findet sich bei VAN DER HORST³¹. Schöne Photographien solcher Kristalle sind im Buche von NAKAYA⁴⁶ und in einer kurzen Mitteilung von KOBAYASHI³⁸ zu finden. Diese Kristallformen scheinen bei Lufttemperaturen von etwa -30°C zu entstehen und konnten auch in Kühlräumen erhalten werden. Leider wurden bisher solche Kristalle noch nicht strukturell untersucht. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, daß diese Kristalle aus kubischem Eis von Diamantstruktur bestehen. Die Bildungstemperatur und Beständigkeit dieser Kristalle deuten eher darauf hin, daß es sich um kubisches Eis VIII handelt. Es wäre jedenfalls denkbar, daß die Luft kleine Mengen organischer Stoffe enthält, die die Bildung von Eis VIII ermöglichen. Außerdem sollte geprüft werden, ob es sich bei diesen „kubischen“ Schneekristallen nicht etwa um nur teilweise ausgebildete hexagonale Prismen handelt, wie dies nach den Habitusuntersuchungen von SHAW und MASON⁶⁰ durchaus möglich erscheint.

Auf Grund der bestehenden Arbeiten kann die Existenz des Eises VIII nicht als völlig gesichert betrachtet werden. Da seine Dichte wesentlich größer ($12\frac{0}{10}\%$) als die des normalen hexagonalen Eises ist, sind sicher die beiden Strukturen einander wenig verwandt. Weil eine genaue Strukturbestimmung noch aussteht, kann das kubische Eis VIII in vorliegender Arbeit nicht theoretisch behandelt werden. *Wenn in folgenden von kubischem Eis die Rede sein wird, so ist damit stets das kubische Eis mit Diamantstruktur der Sauerstoffatome gemeint.* Die jetzt vorliegenden Strukturuntersuchungen beweisen einwandfrei, daß *kubisches Eis vom Diamanttyp existiert.* Die Temperaturangaben des

Existenzbereichs und der Bildungstemperaturen sind allerdings bei den verschiedenen Autoren noch recht unterschiedlich (siehe ⁸), was vor allem experimentell bedingt ist.

Offen bleibt noch die Frage, ob das hexagonale oder das kubische Eis die bei tiefen Temperaturen stabile Modifikation darstellt. Aus Analogie zur Polymorphie von Zinksulfid (Zinkblende-Wurtzit) und aus dem Ansteigen des Achsenverhältnisses mit sinkender Temperatur auf den Wert für isotrope Bindungen ($c/a = 1,6330$) ist zu vermuten, daß das Diamanteis die bei tiefen Temperaturen thermodynamisch stabile Phase ist. Die Umwandlung hexagonal—kubisch ist nach BUERGER¹³ als rekonstruktive Umwandlung zweiter Koordination zu bezeichnen. Da bei solchen Umwandlungen stets ein Teil der Bindungen erster Sphäre vorübergehend aufgebrochen werden müssen, wird eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, obschon die Gitterenergien beider Phasen sich nur sehr wenig unterscheiden. Daher wäre verständlich, daß hexagonales Eis sehr leicht unterkühlt werden kann, ohne sich umzuwandeln. Die theoretische Berechnung der Gitterenergien^{7,55} ließ sich für Eis bisher nicht mit der wünschbaren Genauigkeit ausführen. Der Entscheid in der Frage der Stabilität läßt sich daher nur durch sehr genaue Messungen der spezifischen Wärme erbringen. Hinreichend große Proben kubischen Eises sollten sich auf dem Umwege über die Dampfphase und das „amorphe“ Eis herstellen lassen.

3. Die Kristallstruktur des hexagonalen und des kubischen Eises

3.1 Anordnung der Sauerstoffatome

Mit Röntgeninterferenzen konnte man nur die Lage der Sauerstoffatome bestimmen (BARNES³, OWSTON⁴⁸), da das Streuvermögen der Wasserstoffatome im Vergleich zu demjenigen der Sauerstoffatome viel zu klein ist. BARNES fand als wahrscheinliche Raumgruppe $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$, die sich auch bei den genauen Neutronenbeugungsexperimenten⁵⁰ als richtig erwiesen hat. Jedes Sauerstoffatom ist praktisch tetraedrisch in einem Abstand von 2,76 Å von vier Nachbarn umgeben (Abb. 1). Für reguläre Tetraeder würde sich ein Achsenverhältnis c/a von 1,6330 ergeben. Die genauesten Gitterkonstantenwerte (MEGAW⁴³), die bei den Neutronenuntersuchungen als exakt angenommen wurden, ergeben ein etwas geringeres Achsenverhältnis (siehe Tab. 1). Dies bedeutet, daß die Bindungen längs der c -Achse in Schmelzpunktnähe um etwa 5⁰/₀₀ kürzer sind als die übrigen.

Die Diamantstruktur des kubischen Eises ist „per definitionem“ aus regulären Tetraedern aufgebaut. Die Nachbarschaft erster Sphäre ist bei beiden Strukturen gleich. Die übernächsten Nachbarn jedoch haben verschiedene Lagen, was durch die Abb. 1 und 2 zum Ausdruck kommen soll. Im kubischen Eis ist die Orientierung der Bindungen zweier benachbarter O-Atome stets zentrosymmetrischer Art⁷ bezüglich eines Symmetriezentrums halbwegs zwischen den betrachteten

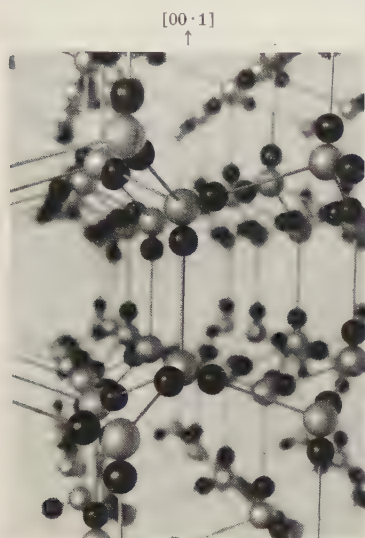


Abb. 1. Hexagonales Eisgitter

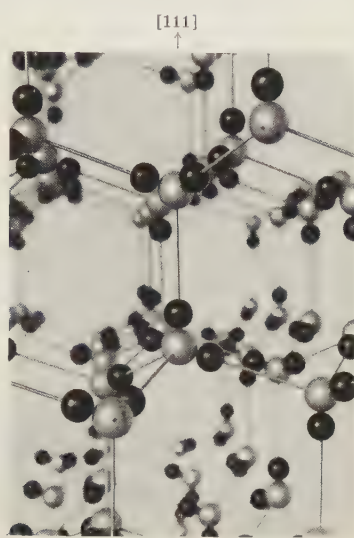


Abb. 2. Kubisches Eisgitter

Die Modelle geben die Größenverhältnisse der Atome nicht wieder. Die Sauerstoffatome (weiße Kugeln) berühren sich in Wirklichkeit auf den Verbindungslinien. Ihr Radius beträgt 1,38 Å. Da $r_{OH} = 0,99$ Å ist, liegen die Wasserstoffkerne innerhalb der Elektronenhüllen der Sauerstoffatome

Nachbarn. Beim hexagonalen Eis dagegen ist ein Viertel aller Tetraederbindungen von spiegelsymmetrischer Art — nämlich alle längs der c -Achse liegenden Bindungen. Die übrigen drei Viertel der Bindungen sind auch in diesem Falle zentrosymmetrisch.

Man kann den Unterschied aber auch wie folgt klarmachen: Bei beiden Strukturen gibt es gewellte Schichten aus Auf-Ab-Sechsecken, die im hexagonalen Fall senkrecht zu $[00\cdot1]$, im kubischen Fall senkrecht zu $[111]$ liegen. Im hexagonalen Eis liegen diese Schichten gleichorientiert übereinander, so daß sich längs der c -Achse durchlaufende sechseckige Kanäle ausbilden (Abb. 4). Im kubischen Eis sind die Schichten jedoch gegeneinander um 60° gedreht. Über der Mitte eines Sechsecks liegt in Richtung $[111]$ ein Sauerstoffatom der nächsten Schicht.

3.2 Lage der Wasserstoffatome im hexagonalen Eis

Für die Lage der Wasserstoffatome wurden von BERNAL und FOWLER⁵ drei Hypothesen aufgestellt, die wir im weiteren als BERNAL-FOWLER-Regeln bezeichnen wollen:

a) Die H-Atome liegen auf den Verbindungslinien benachbarter O-Atome.

b) Auf jeder Bindung befindet sich nur *ein* H-Atom.

c) Jedes O-Atom besitzt zwei H-Atome in geringer Entfernung (0,99 Å); die Wassermoleküle bleiben somit erhalten.

BERNAL und FOWLER machten den Vorschlag, daß sich die höchst-symmetrische Anordnung der H-Atome einstellt, die mit obigen Regeln verträglich ist. Eine derart geordnete Struktur gestattet jedoch keine Deutung der experimentell beobachteten Nullpunksentropie des Wassers.

Das NERNSTsche Wärmetheorem setzt die Entropie eines Systems von Molekülen oder Atomen, das am absoluten Nullpunkt nur einen einzigen, völlig geordneten (statistisch idealen) Zustand besitzt, zu Null fest. Für Wasserdampf bei Normalbedingungen (1 Atm. und 25°C) kann man auf Grund spektroskopischer Untersuchungen der Molekülschwingungen die Anzahl der Zustände ausrechnen und daraus mit Hilfe des BOLTZMANN-Theorems $S = k \cdot \ln W$ die Entropie des Systems bestimmen. Im vorliegenden Fall wurde $S_{\text{spektr}} = 45,10$ cal/Grad Mol gefunden.

Man kann aber die Entropie für die gleichen Bedingungen auch kalorimetrisch durch die Integration $S_{\text{kalor}} = \int_0^{298,2} \frac{c_p}{T} dT$ bestimmen

unter Einschluß der Entropiebeiträge allfälliger Modifikationsänderungen und des Schmelz- und Verdampfungsprozesses. Falls die Messungen der spezifischen Wärme c_p sich bis zu sehr tiefen Temperaturen (vgl. hierzu⁵⁷) erstrecken und der untersuchte Stoff die Voraussetzung „statistisch ideal“ erfüllt, so darf man Gleichheit von S_{spektr} und S_{kalor} erwarten. Für die meisten Stoffe ist dies auch tatsächlich der Fall.

Die sehr genauen und sorgfältigen Messungen von GIAUQUE und STOUT²² ergaben jedoch für H₂O nur $S_{\text{kalor}} = 44,28$ cal/Grad Mol. Der kalorimetrische Wert ist somit um $0,82 \pm 0,15$ cal/Grad Mol zu niedrig. Für D₂O fanden LONG und KEMP⁴¹ einen Fehlbetrag von 0,77 cal/Grad Mol; einen Wert also, der innerhalb der Meßgenauigkeit mit demjenigen von H₂O übereinstimmt. Dieser Entropiefehlbetrag wurde in der Folge stets als *Nullpunksentropie* des Wassers bezeichnet. Eine Deutung durch

ortho-para-Zustände im H_2O -Molekül scheidet wegen des praktisch gleich großen Betrags für H_2O und D_2O aus. Die einzige befriedigende Erklärung wurde 1935 durch die Hypothese von PAULING⁴⁹ gegeben.

Er hat die Zahl der Möglichkeiten, die H-Atome im Eisgitter unter Beachtung der BERNAL-FOWLER-Regeln anzuordnen, zu $(3/2)^N$ abgezählt, wobei N die Zahl der Moleküle bedeutet (eine strenge Herleitung gibt BJERRUM⁷ *). PAULINGS Hypothese besteht darin, daß er annimmt, daß sich der Kristall in irgend einer dieser zahlreichen Konfigurationen befinden kann, weil die Wechselwirkung nichtbenachbarter Moleküle so klein ist, daß keine Konfiguration wesentlich stabiler sein soll als irgend eine andere. Das heißt, daß alle Zustände praktisch gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen sollen. Beim Abkühlen friert der Kristall in irgend einer der $(3/2)^N$ möglichen Anordnungen ein. Er erreicht jedenfalls in einer vernünftigen Zeitspanne keine eindeutige, gesetzmäßige Konfiguration. Der Kristall würde somit bei tiefen Temperaturen einen Grad von Unordnung behalten, der einer Entropie $S_0 = k \cdot \ln (3/2)^N = 0,81 \text{ cal/Grad Mol}$ entspricht. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert überein.

Von einer nach PAULING statistisch ungeordneten Struktur erhält man bei der Strukturbestimmung nur Auskunft über das Verhalten im räumlichen und zeitlichen Mittel. Man müßte erwarten, daß jede der beiden möglichen Lagen eines H-Atoms auf der O—O-Bindung von je einem H/2 besetzt sind („half-hydrogen model“). Die Neutronenbeugungsexperimente von WOLLAN, DAVIDSON und SHULL⁶⁹ an polykristallinem D_2O -Eis und besonders die kürzlich erschienene Arbeit von PETERSON und LEVY⁵⁰ an D_2O -Einkristallen bestätigen dieses Modell als richtige Beschreibung der Struktur über große Bereiche. Örtlich sind geordnete Bezirke möglich. Ihr Anteil könnte jedoch höchstens 20% ausmachen. Völlig polare Strukturen, wie sie von RUNDLE⁵⁶ vorgeschlagen wurden, oder die Deutung der elektronenmikroskopisch beobachteten Mikrostruktur als antiparallel orientierte Zwillinge einer polaren Struktur²⁴ sind mit den Neutronenresultaten nicht vereinbar.

3.3 Die Hydrogenbindung

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des Eises sind dadurch bedingt, daß das Gitter ausschließlich von Hydrogenbindungen (Wasserstoffbrückenbindungen) — $\text{OH} \dots \text{O}$ — zusammengehalten wird. In ihrer Stärke und Bindungsenergie liegt die Hydrogenbindung zwischen

* Über kleine Abweichungen vom Wert $(3/2)^N$ siehe die Diskussionsbeiträge zu ²⁵ und MEIJERING⁴⁴.

ionogener und VAN DER WAALSscher Bindung und führt wegen ihrer niedrigen Koordinationszahl 4 auf die so lockeren Strukturen des Eises bei Normaldruck. Die Bindung läßt sich als Überlagerung mehrerer teils kovalenter, teils ionogener Zustände auffassen, die untereinander in Resonanz stehen. Wellenmechanisch bedeutet dies, daß man die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination der Einzelzustände anschreibt. Von den Grundprinzipien der Wellenmechanik aus läßt sich die Hydrogenbindung nur sehr schwer behandeln und die Berechnung der Bindungsenergie ist mit großer Ungenauigkeit behaftet (COULSON¹⁸). Es kommt deshalb den mehr modellmäßigen Theorien vermehrte Bedeutung zu, obschon sie jeweils nur bestimmte Aspekte richtig wiedergeben können: In den schon erwähnten Berechnungen der Gitterenergie des Eises^{7, 15, 55} wird für das Wassermolekül ein Punktladungsmodell angenommen. Zur berechneten elektrostatischen Wechselwirkungsenergie, die den Hauptanteil der Gitterenergie ausmacht, werden halbempirische Energiewerte für die Dispersions-(VAN DER WAALS-) und die Repulsionskräfte hinzugefügt.

Verschiedene Zusammenhänge wie z. B. die Frequenzverschiebung der OH-Streckschwingung in Abhängigkeit vom O—O-Abstand wurden empirisch gefunden und konnten durch eine eindimensionale Modelltheorie von LIPPINCOTT und SCHROEDER⁴⁰ bestätigt und erweitert werden. Der uns interessierende Zusammenhang ist der Anstieg der Hydrogenbindungsenergie mit abnehmendem O—O-Abstand. Da diese Abhängigkeit eine weitgehend universelle Eigenschaft der OH . . . O-Bindung (unabhängig von der betrachteten Substanz) ist, kann man aus dem übereinstimmenden O—O-Abstand in hexagonalem und kubischem Eis auf *gleiche Hydrogenbindungsenergie* schließen. (Man rechnet für Eis mit $E_B = 4,5$ kcal/Mol entsprechend 0,2 eV). Da die Dispersions- und Repulsionskräfte richtungunabhängig sind, folgt daraus weiter, daß die Gitterenergien ebenfalls praktisch von gleicher Größe sind. Dies ist auch das Ergebnis der genaueren Berechnungen⁵¹. Diese weitgehende Übereinstimmung der Bindungsverhältnisse gibt die Berechtigung, die für die Erklärung des hexagonalen Eises entwickelten Vorstellungen und Theorien^{25, 62} auf das kubische Eis zu übertragen.

3.4 Lage der Wasserstoffatome und die Nullpunksentropie von kubischem Eis

Wie z. B. aus der Arbeit von LIPPINCOTT und SCHROEDER⁴⁰ ersichtlich ist, besteht auch zwischen dem O—H- und dem O—O-Abstand ein einfacher Zusammenhang. Wegen der Übereinstimmung der Abstands-

verhältnisse (vgl. Tab. 1) und gestützt auf die vorangegangene Schlußfolgerung ist auch für das kubische Eis die Gültigkeit der BERNAL-FOWLER-Regeln anzunehmen. Die Abzählung der möglichen H-Konfigurationen wurde für Diamanteis nach der Methode von BJERRUM⁷ ausgeführt und ergab wegen der engen Verwandtschaft der Gitter ebenfalls das Resultat $(3/2)^N$. Wenn die PAULING-Hypothese für hexagonales Eis richtig ist, so ist sie es erst recht für kubisches Eis. In ihm tritt ja keine Anisotropie der Bindungen und der hochfrequenten Dielektrizitätskonstanten auf, die allenfalls gewisse polare Konfigurationen gegenüber nichtpolaren bevorzugen könnte⁵¹.

Es wird deshalb geschlossen, daß das *kubische Eis ebenfalls eine Nullpunksentropie von $S_0 = R \ln (3/2) \approx 0,806 \text{ cal/Grad Mol}$ besitzt* und durch ein „half-hydrogen“ Modell mit der statistischen Raumgruppe $O_h^7 - Fd\bar{3}m$ zu beschreiben ist. Die 8 Sauerstoffatome würden in der Punktlage (a): 0 0 0; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ und 32 halbe Wasserstoffatome in (e): $x x x$ etc. mit $x = 0,092$ bei -130°C liegen.

Seit der Niederschrift dieser Arbeit haben HONJO und SHIMAOKA³⁰ die Lage der Wasserstoffatome mittels einer zweidimensionalen FOURIER-Synthese der Elektronenbeugungsinterferenzen bestimmt. Ihre Resultate bestätigen, daß für kubisches Eis ein „half-hydrogen“ Modell mit einem O—H-Abstand von etwa 1 Å zutrifft.

4. Die „strukturempfindlichen“ physikalischen Eigenschaften

Es interessieren uns die strukturempfindlichen Eigenschaften der Eiskristalle, die mit der Existenz von Eigengitterfehlern⁵⁸ im Zusammenhang stehen. Fragen der Kristallplastizität, die auf Gitterbaufehler (Versetzungen, Stapelfehler) zurückzuführen sind, brauchen wir hier nicht zu berücksichtigen, da die beiden Fehlertypen voneinander unabhängig sind. BRILL und CAMP¹² kommen nämlich auf Grund ihrer Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zum Schluß, daß die elektrischen Eigenschaften auf Gitterdefekte von anderer Natur ansprechen als auf diejenigen, die bei plastischer Verformung auftreten. Bevor wir die verschiedenen Arten von Eigengitterfehlern besprechen können, sollen kurz die physikalischen Eigenschaften und ihre Temperaturabhängigkeit geschildert werden, wie sie für hexagonale Eiskristalle beobachtet worden sind.

4.1 Dielektrische Eigenschaften

Die Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ ist durch

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}$$

oder

$$\epsilon - 1 = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{E}}$$

definiert.

Dabei bedeuten \vec{E} das angelegte elektrische Feld, \vec{D} die dielektrische Verschiebung und \vec{P} die Polarisation ($\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m} = \text{Influenzkonstante}$).

Die Polarisation — und damit die DK — setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen, die sich in ihrer Frequenzabhängigkeit unterscheiden. Der Elektronen- und der Ultrarotanteil ergeben zusammen eine DK $\epsilon'_\infty = 3,2$ (LAMB³⁹), die in kubischem Eis von gleicher Größe sein dürfte. Von besonderem Interesse hingegen ist der Dipolanteil, der auf eine statische DK ϵ'_s von etwa 100 führt und mit sinkender Temperatur ansteigt. Die Frequenzabhängigkeit dieses Anteils wird durch die Dispersionsformeln von DEBYE²¹ ausgedrückt. Für die komplexe DK ϵ^* gilt:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} + \epsilon'_\infty \quad (1)$$

oder nach Real- und Imaginärteil separiert:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} + \epsilon'_\infty \quad (2)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (3)$$

Gelegentlich wird an Stelle des Imaginärteils ϵ'' auch der Verlustfaktor $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ verwendet.

Abb. 3 zeigt die Frequenzabhängigkeit dieser Größen, wie sie an einem sehr reinen Eiskristall gemessen wurden⁶². Abweichungen vom theoretischen Verhal-

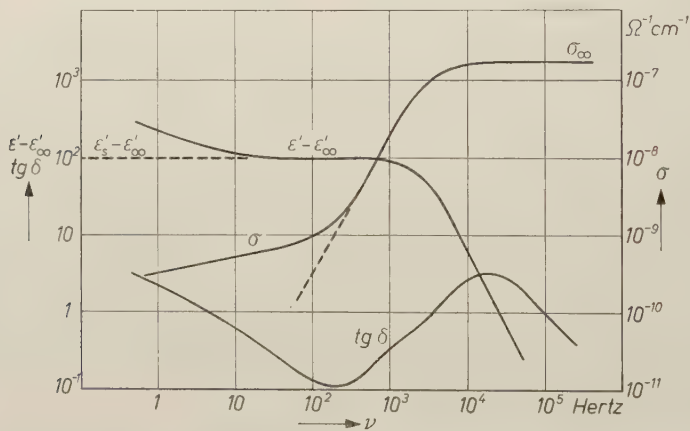


Abb. 3. Elektrische Eigenschaften eines sehr reinen Eiskristalls als Funktion der Frequenz ν bei -10°C (nach A. STEINEMANN und H. GRÄNICHER⁶²)

ten treten in ϵ' erst für Frequenzen unterhalb 10 Hz auf. Systematische Untersuchungen^{25,62,63} haben gezeigt, daß sie auf eine Raumladungsdispersion infolge Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Die außergewöhnlich hohe DK des Eises wurde seit 1924 wiederholt untersucht. Die besten Messungen an polykristallinem Eis wurden von AUTY und

COLE¹ ausgeführt. An Eiskristallen fanden HUMBEL, JONA und SCHERRER³² eine Anisotropie der DK von etwa 15%. Die Relaxationszeit τ ergab sich zu

$$\tau = B \cdot \exp(E_\tau/kT) \quad (4)$$

mit den Werten $B = 5,3 \cdot 10^{-16}$ sec und $E_\tau = 0,575$ eV. Mit $\omega = 2\pi\nu$ wird die Kreisfrequenz bezeichnet. Der Wert ω_d , der der Bedingung $\omega_d \cdot \tau = 1$ genügt, heißt Dispersionsfrequenz. Sie beträgt für Eis bei -10°C nur $\omega_d = 2 \cdot 10^4$ Hertz, während sie bei flüssigem Wasser von der Größenordnung 10^{11} Hertz ist.

4.2 Mechanische Relaxation

Eine Arbeitsgruppe unter Prof. KNESER (TH Stuttgart) untersucht seit einiger Zeit die Dämpfung niederfrequenter Schwingungen in Eiskristallen. Die Messungen ergaben, daß gewisse Elastizitätskonstanten eine Dispersion erleiden, die sich formal durch die DEBYE-Gleichungen (1) bis (3) beschreiben läßt. Die Verlustfaktoren werden im Maximum jedoch nur von der Größenordnung 10^{-2} , während sie bei der DK den Wert 1 erreichen. Uns interessiert besonders die Tatsache, daß die zugehörige Relaxationszeit τ_m die gleiche Aktivierungsenergie besitzt wie diejenige der DK³⁵.

4.3 Protonenresonanzen in Eis

BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND⁹ studierten das Relaxationsverhalten der Protonenspins in Eiskristallen zwischen -2° und -40°C . Sie fanden in diesem Temperaturbereich Proportionalität zwischen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und der dielektrischen Relaxationszeit τ [Gl. (4)]. Beide Relaxationszeiten besitzen demnach die gleiche Temperaturabhängigkeit mit derselben Aktivierungsenergie E_τ .

Die Linienbreite der Protonen-Resonanzlinien ($\propto 1/T_2$) ist vorwiegend durch die Spin-Spin-Wechselwirkung bestimmt. Sie nimmt mit sinkender Temperatur zu und strebt einem Wert entgegen, welcher ruhenden Protonen entspricht. Dies bedeutet, daß bei tiefen Temperaturen zwischen verschiedenen Molekülen kein Protonenaustausch stattfindet und auch keine Orientierungsänderungen auftreten.

4.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der Eiskristalle ist wie die DK frequenzabhängig. Bei hohen Frequenzen besitzt sie einen hohen Wert, der hauptsächlich von der Dipolrelaxation herrührt. Allgemein gilt

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon''(\omega). \quad (5)$$

Mit dem Wert von ε'' aus Gl. (3) ergibt sich

$$\sigma_D(\omega) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega^2 \tau \quad (6)$$

und für den Grenzfall hoher Frequenzen

$$\sigma_{D\infty} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{\tau}. \quad (7)$$

Von diesem hohen Wert σ_c nimmt die Leitfähigkeit im Dispersionsgebiet ab. Sie wird für tiefe Frequenzen allerdings nicht null, wie aus Gl. (6) für reine DEBYE-Dispersion folgt, sondern erreicht einen von der Frequenz unabhängigen Wert σ_0 (siehe Abb. 3). Falls im Kristall keine sekundären Effekte an den Elektroden auftreten (Raumladungen, Polarisierungseffekte infolge Gasbeladung der Elektroden), so sollte der Grenzwert der Wechselfeld-Leitfähigkeit σ_0 der Leitfähigkeit in zeitlich konstanten Gleichfeldern entsprechen.

Durch quantitative Elektrolyseversuche²⁰ wurde sichergestellt, daß die Leitung des elektrischen Stromes im Eis durch *Ionen* geschieht. An reinen Eiskristallen mit aufgedampften Goldelektroden ergab die Leitfähigkeit für Gleichfeld

$$\sigma = C \cdot \exp(-E_0/kT) \quad (8)$$

mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0,6 eV^{10, 25}. C. JACCARD stellte fest, daß ein Stromdurchgang während beliebig langer Zeit möglich ist, d. h. bei Elektroden, die ohmsche Kontakte bilden, ist die Leitfähigkeit von der Zeit unabhängig.

4.5 Selbstdiffusion

THÜRKAUF⁶⁵ hat die Diffusion von O¹⁸ und D im Eis bei $-1,5^\circ$ bis $-2,0^\circ\text{C}$ untersucht. Für beide Atomsorten ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit der gleiche Diffusionskoeffizient von

$$D = (0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Daraus ist zu schließen (KUHN³⁸), daß in (reinem) Eis stets die Moleküle als Ganzes wandern. STEINEMANN und JACCARD^{25, 63} fanden unabhängig voneinander für die Diffusion von Fluor in (Eis-HF)-Mischkristallen einen damit übereinstimmenden Wert von 10^{-11} bei -10°C . Dies ist auch ein Hinweis dafür, daß die F-Atome auf O-Gitterplätze eingebaut werden, was von TRUBY⁶⁶ aus dem Vergleich der Gitterkonstanten eines reinen und eines fluorhaltigen Kristalls gefolgert wurde. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion sind im Gange (Private Mitteilung von Prof. Dr. W. KUHN).

5. Mögliche Fehlordnungsprozesse in Eiskristallen*

5.1 Konfigurationsänderungen im Idealkristall

Ein chemisch reiner Kristall, der keine Eigengitterfehler und keine Kristallbaufehler aufweist, wird als „ideal“ bezeichnet⁵⁸. Im Falle des Eises bedeutet dies, daß ein Kristall als ideal zu bezeichnen ist, der bezüglich der H-Anordnung im Sinne PAULINGS völlig ungeordnet ist. Er muß also die BERNAL-FOWLER-Regeln strikte erfüllen. Abweichungen von dieser Forderung sollen nur vorübergehend, kurzzeitig erlaubt sein. Unter kurzzeitig sind Zeiten von der Größenordnung der Reziprokwerte der Ultraschwingungen, also von nicht wesentlich mehr

* Falls nicht einschränkend von hexagonalem oder kubischem Eis gesprochen wird, so gelten die nachfolgenden Aussagen stets für beide Modifikationen.

als 10^{-12} sec zu verstehen. Es ist leicht einzusehen, daß unter dieser Voraussetzung Konfigurationsänderungen nur durch *Simultanprozesse* möglich sind⁷. Man hat dabei zwei Fälle zu unterscheiden:

a) *Simultane Translationen* von Protonen längs der Hydrogenbindungen. Nach Voraussetzung können gleichzeitige Translations-sprünge nur entweder auf einer *Kette* von einer Kristalloberfläche zu andern oder auf einem in sich geschlossenen *Ring* erfolgen.

b) *Simultane Rotationen* von Molekülen um je eine der Bindungen. Auch hier sind nur Prozesse auf durchlaufenden *Ketten* oder auf *Ringen* möglich.

Unter der Annahme, daß es sich um klassische Aktivierungsprozesse handelt, lassen sich die Aktivierungsenergien abschätzen. Bei Rotationen müssen pro Molekül $1 + 2 \cdot \frac{1}{2} = 2$ Bindungen gebrochen werden. Da die VAN DER WAALS-Energie konstant bleibt, wäre für den kleinstmöglichen Ring (6 Moleküle) eine Aktivierungsenergie $E_{r6} = 6 \cdot 2 \cdot 0,2 \text{ eV} = 2,4 \text{ eV}$ zu erwarten. Diese grobe Abschätzung liefert einen zu hohen Wert, da die Bindungsenergie $E_B = 0,2 \text{ eV}$ ein Brechen der Bindung und Entfernung der Moleküle auf praktisch unendlich große Entfernung einschließt. BJERRUM⁷ hat die Aktivierungsenergie für einen Sechsering zu mindestens $0,95 \text{ eV}$ berechnet.

Simultane Translationen würden bei klassischer Aktivierung pro Molekül eine Energie von etwa 1 eV benötigen⁴⁰. Es bestehen allerdings Anhaltspunkte dafür, daß Translations- und Rotationsprozesse durch Tunneleffekte zustande kommen. Eine Temperaturabhängigkeit bleibt jedoch bestehen, weil von einem angeregten Schwingungszustand eines Moleküls aus die Übergangswahrscheinlichkeit wesentlich größer ist*.

Wenn man bedenkt, daß die Aktivierungsenergie für einen sechsfachen Simultanprozeß schon recht hoch ist, so ist klar, daß solche Prozesse in größeren Ringen oder gar in Ketten nicht auftreten können. Dazu kommt noch, daß die statistische Wahrscheinlichkeit, daß sämtliche Moleküle eines Rings oder einer durchlaufenden Kette gleichzeitig die nötige thermische Aktivierung besitzen, außerordentlich klein ist⁷. Ringprozesse sind wahrscheinlicher als Kettenprozesse. Es ist aber geometrisch evident, daß bei Ringprozessen die Gesamtpolarisation nicht geändert wird. Zur Deutung der DK scheiden sie

* Die sehr niedrigen Aktivierungsenergien, die sich aus der Theorie des Abschnitts 7 ergeben, gelten für die nachfolgend zu besprechenden Orientierungsfehler und Ionenzustände, für welche ganz andere energetische Verhältnisse vorliegen als für den hier besprochenen Fall von Molekülen im idealen Gitter.

also aus. Ein Massentransport findet nur bei den Translationen statt; pro Kette kann allerdings nur je ein Proton durchlaufen.

Diese Überlegungen führen zum Ergebnis, daß ein *idealer Eiskristall*, falls er existierte, *seine Konfiguration überhaupt nicht ändern kann, sondern in der beim Einfrieren gebildeten zufälligen H-Anordnung bleiben muß*. Ein solcher Kristall besitzt daher Nullpunktsentropie, jedoch keinen Dipolanteil der DK.

Unter Simultanprozesse fallen auch *molekulare Platzwechsel* zweier benachbarter Moleküle oder eines Rings. Sie ermöglichen die Diffusion ganzer Moleküle³⁸, ergeben aber — aus den gleichen Gründen wie für molekulare Leerstellen gezeigt wird — keine Konfigurationsänderungen.

5.2 SCHOTTKYSche Fehlordnung

Wird ein H_2O -Molekül aus dem Kristallinnern entfernt und an der Kristalloberfläche angelagert, so entsteht eine *molekulare Leerstelle*. Die Anzahl n_s solcher Defekte pro Volumeneinheit* ist gegeben durch

$$n_s = N \cdot \exp(-E_s/kT), \quad (9)$$

wobei N die Konzentration normaler Gitterplätze ist. Falls man die Deformation des Gitters in der Umgebung einer Leerstelle vernachlässigt, so ist die Bildungsenergie E_s gleich der Gitterenergie pro Molekül**. Für Eis wird damit $E_s = 0,53 \text{ eV}$. Man hat deshalb mit Konzentrationen von SCHOTTKY-Defekten von der Größenordnung 10^{12} pro cm^3 bei -10°C zu rechnen.

Man kann sich — besonders an einem Gittermodell — leicht überlegen, daß die Diffusion von Leerstellen *keine Konfigurationsänderungen* bewirkt. Jedes der 4 Nachbarmoleküle einer Leerstelle hat eine nicht betätigte Bindung; die Konfiguration bleibt aber durch die übrigen je 3 Hydrogenbindungen bereits eindeutig festgelegt. Wenn nun eines der 4 Nachbarmoleküle in die Leerstelle springt und die Leerstelle damit um einen Schritt weiter diffundiert, so findet das springende Molekül drei Bindungen zu den Nachbarn in der ursprünglichen Orientierung vor. Seine Konfiguration ist somit eindeutig festgelegt und entspricht derjenigen, die dasjenige Molekül besaß, welches durch die Leerstelle von seinem Platz verdrängt wurde.

* Alle Konzentrationsangaben werden in Anzahl pro cm^3 gemacht.

** Die Gitterenergie entspricht im Falle eines Molekulkristalls mit polaren Molekeln der Sublimationswärme; sie setzt sich zusammen aus der Summe: Elektrostatische Wechselwirkungsenergie + VAN DER WAALS-Energie — Repulsionsenergie + Nullpunktsenergie.

5.3 FRENKELSche Fehlordnung

In jedem Kristallgitter gibt es außer den regulärbesetzten Gitterplätzen leere, sogenannte *Zwischengitterplätze*. Falls das freie Volumen solcher Zwischengitterplätze hinreichend groß ist, kann es vorkommen, daß Moleküle ihren normalen Gitterplatz verlassen und sich auf einen der Zwischengitterplätze begeben. Bei diesem Fehlordnungsprozeß entstehen *Leerstellen* und *Zwischengittermoleküle* in gleicher Anzahl n_j .

$$n_j = \sqrt{N'} \cdot N \cdot \exp(-E_j/2kT). \quad (10)$$

Dabei ist N' die Zahl der verfügbaren Zwischengitterplätze pro Volumeinheit. Die molekularen FRENKEL-Leerstellen sind natürlich mit den besprochenen SCHOTTKY-Leerstellen identisch. Die über die Diffusion und die Frage der Konfigurationsänderungen gemachten Aussagen gelten auch hier.

Beim Betrachten eines Eisgittermodells fallen die durch die gewellten Sechsecke gebildeten Kanäle auf, die beim hexagonalen Eis längs der c -Richtung besonders ausgeprägt sind (Abb. 4). Es gibt aber auch Kanäle in den Richtungen senkrecht zu c . Wo sich Kanäle verschiedener Orientierung schneiden, sind Zwischengitterplätze vorhanden.

Kubisches Eis: Die Punktsymmetrie der in Abschnitt 3.4 angegebenen Punktlagen wird nicht geändert, wenn für den Ursprung eine um $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ verschobene Lage gewählt wird. Es gibt daher genau gleichviele Zwischengitterplätze wie reguläre Plätze ($N - N'$). Wählt man den Nullpunkt am Orte eines regulären Gitterpunkts, so sind die 8 Punktlagen der Zwischengitterplätze:

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; + \mathbb{Q}; \quad \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, 1, 1; + \mathbb{Q}.$$

Die Abstände von den Zwischengitterplätzen zu den nächstgelegenen regulären Punktlagen entsprechen genau dem O—O-Abstand der regulären Gitterplätze (2,75 Å). Auf dem Zwischengitterplatz findet also ein Wassermolekül gerade Platz. Diffusion von einem Zwischengitterplatz zum nächsten sollte ohne übermäßigen Energieaufwand möglich sein. Der Durchmesser für freien Durchlaß beträgt unter Annahme starrer, sich berührender Kugeln für die Wassermoleküle 2,44 Å im Vergleich zum Moleküldurchmesser von 2,76 Å.

Im *hexagonalen Eis* gibt es ebenfalls gleichviele Zwischengitterplätze wie ordentliche Plätze. Sie zerfallen jedoch in zwei Gruppen von verschiedener Punktsymmetrie. Die „kleinen“ Plätze haben nur einen freien Durchmesser von 1,84 Å und stellen keine stabilen Plätze dar,

falls einer der 3 angrenzenden „großen“ Zwischengitterplätze frei ist. Die $N' = \frac{N}{2}$ „großen“ Plätze liegen in den c -Kanälen, die in Abb. 4 zu sehen sind. Sie würden Platz für ein Molekül von 3,1 Å Durchmesser bieten. Der freie Durchlaß für Diffusion längs $[00 \cdot 1]$ ist allerdings nur 2,44 Å. Diffusionssprünge senkrecht zu $[00 \cdot 1]$ sind für große Moleküle nicht möglich, da sie über die „kleinen“ Zwischengitterplätze führen.

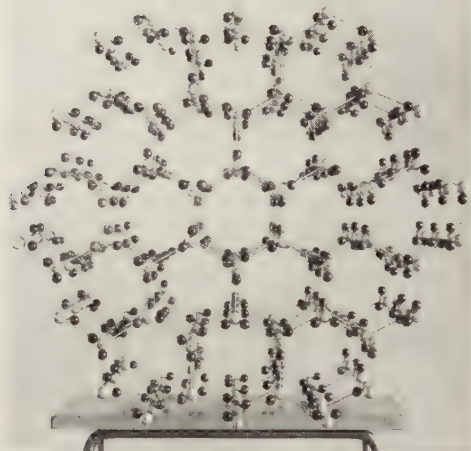


Abb. 4. Hexagonales Eisgittermodell, Blickrichtung $[00 \cdot 1]$

Ein Wassermolekül ist an Zwischengitterplätzen durch VAN DER WAALS-Kräfte und wahrscheinlich auch durch eine gewisse elektrostatische Wechselwirkung seines Dipols mit denjenigen seiner „gesetzmäßigen“ Nachbarn gebunden. Orientierungseinschränkungen, wie sie die BERNAL-FOWLER-Regeln für die regulären Punktlagen darstellen, gibt es nicht. Man hat anzunehmen, daß die Zwischengittermoleküle eine weitgehend freie Drehbarkeit besitzen und dadurch eine DEBYE-Dispersion der DK erklärt werden könnte.

Die Bildungsenergie E_f ist nicht genau berechenbar, da sie die Deformationsenergie der Umgebung des Zwischengitterplatzes und eine bereits erwähnte elektrostatische Wechselwirkungsenergie einschließt. Wenn man diese beiden Anteile als klein unberücksichtigt läßt, so erhält man eine untere Grenze für $E_f = 2 \cdot E_s - \text{VAN DER WAALS-Energie} + \text{Repulsionsenergie}$. Mit den Zahlenwerten von⁵ ergibt sich für beide Eismodifikationen

$$E_f \geq 2 \cdot 0,53 \text{ eV} - 0,15 \text{ eV} + 0,3 \text{ eV} = 1,2 \text{ eV} .$$

Auf Grund dieser Abschätzung ist zu erwarten, daß die Konzentration von FRENKEL-Defekten eher kleiner ist als diejenige von SCHOTTKY-Defekten. Am Rande sei vermerkt, daß auf Grund dieser sterischen Überlegungen Eiskristalle eine beträchtliche Löslichkeit für kleine Edelgasatome (He, ev. Ne und H_2) aufweisen sollten. Die Diffusion solcher Atome über Zwischengitterplätze ist beim hexagonalen Eis als stark anisotrop zu erwarten; sie erfolgt leicht in Richtung der c -Achse.

5.4 Ionenzustände

Es ist gut bekannt, daß im Wasser ein Teil der Moleküle dissoziiert ist. Analog ist auch im Eis durch Translation von Protonen längs der Wasserstoffbindungen die Bildung von H_3O^+ - und OH^- -Ionen möglich

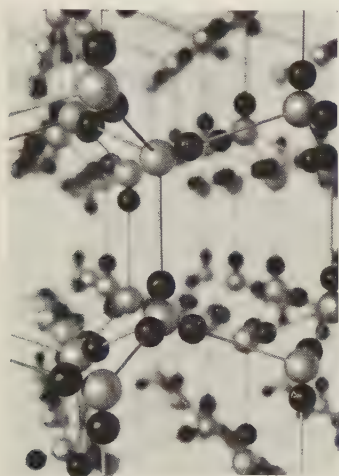


Abb. 5.
Ionenzustände H_3O^+ und OH^-

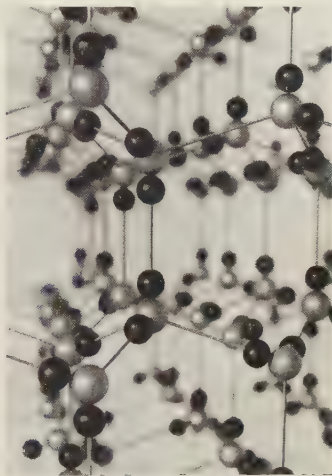
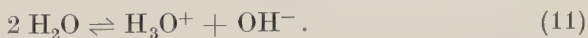


Abb. 6. Orientierungsfehler:
doppelbesetzte und leere Bindung

(Abb. 5). Durch weitere Translationssprünge können diese Ionen im Gitter diffundieren und werden beim Zusammentreffen miteinander rekombinieren. Es wird sich ein Reaktionsgleichgewicht einstellen gemäß der Gleichung



Das Massenwirkungsgesetz liefert für thermisches Gleichgewicht

$$\frac{N_+ \cdot N_-}{N^2} = b^2 \cdot \exp(-E_I/kT) = \left(\frac{N_{\pm}}{N}\right)^2 = W_I^2 . \quad (12)$$

Die Bildungsenergie E_1 bedeutet die freie Energie obiger Reaktion. b ist eine statistische Konstante, welche die Störung des Gitters in der Umgebung eines Ions mitberücksichtigt, und W_1 die Wahrscheinlichkeit, an irgend einem Gitterpunkt ein Ion anzutreffen.

Wenn ein solches Ion im Gitter diffundieren soll, so muß klassisch betrachtet je 1 Proton einen Potentialberg E_t^+ bzw. E_t^- überwinden. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß eine Translation stattfindet, ist nach der DUSHMAN-LANGMUIR-Formel:

$$W_0^+ = \nu_t \cdot \exp(-E_t^+/kT); \quad (13)$$

ν_t ist in diesem Falle die Frequenz der OH-Streckschwingung, E_t^\pm die Aktivierungsenergie für Diffusion der positiven resp. negativen Ionen.

Die Ionenzustände besitzen zwei wichtige Eigenschaften:

a) Sie führen elektrische Ladung mit sich.

b) Ihre Diffusion im Kristall ändert die Orientierung der Moleküle längs des Diffusionsweges.

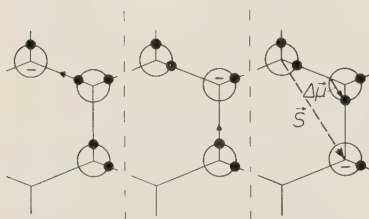


Abb. 7. Diffusion eines OH^- -Ions*

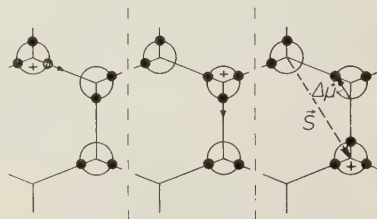


Abb. 8. Diffusion eines H_3O^+ -Ions

Um dies zu zeigen, betrachten wir die Diffusion eines Ions über ein Nachbarmolekül hinweg zum übernächsten Nachbarn (Abb. 7 und 8)*. Der Weg \vec{s} , den das Ion zurückgelegt hat, ist der Vektor, der die Ausgangslage mit der Endlage des Ions verbindet. Die Dipolmomentänderung $\Delta\vec{\mu}$ am übersprungenen Molekül ist dann

parallel zu \vec{s} , wenn es sich um ein OH^- -Ion,

antiparallel zu \vec{s} , wenn es sich um ein H_3O^+ -Ion handelt. Die Gesamtänderung des Dipolmoments ist natürlich $(q\vec{s} + \Delta\vec{\mu})$.

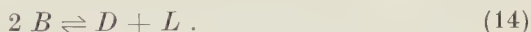
Eine weitere Eigenschaft der Translationsprozesse der Ionen ist, daß längs einer bestimmten Kette von Molekülen (z.B. parallel zu einem angelegten elektrischen Feld) nur ein Ion eines bestimmten Vorzeichens durchlaufen kann. Ein zeitlich konstanter Ionenstrom im

* In Abb. 7 bis 10 wurde jeweils die vierte (unbeteiligte) Bindung jedes Moleküls der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht gezeichnet.

elektrischen Feld ist nur möglich, falls durch einen anderen zusätzlichen und unabhängigen Mechanismus die Moleküle nach dem Ionendurchgang reorientiert werden. Der triviale Fall, daß die Moleküle durch ein Ion entgegengesetzten Vorzeichens reaktiviert werden, interessiert natürlich nicht, da dabei der Gesamtstrom null wird.

5.5 Orientierungsfehler (BJERRUMSche Fehlordnung)

Diese für Eis spezifischen Eigengitterfehler wurden von BJERRUM⁷ eingeführt und zur qualitativen Deutung der DK des Eises herangezogen. Orientierungsfehler entstehen durch eine Rotation eines Wassermoleküls um 120° um eine seiner Bindungen, vorzugsweise um eine der beiden Bindungen, auf denen das Proton dem O-Atom anliegt. Durch diesen Prozeß entstehen aus zwei normalen Bindungen $-\text{OH} \dots \text{O}-$ je eine *doppeltbesetzte Bindung* $-\text{OH} \dots \text{HO}-$ und eine *leere* (unbesetzte) *Bindung* $-\text{O} \dots \text{O}-$ (Abb. 6). Man kann auch dies als Gleichgewichtsreaktion auffassen.



Das Massenwirkungsgesetz lautet dann

$$\frac{N_D \cdot N_L}{N_B^2} = a^2 \cdot \exp(-E_0/kT) = \left(\frac{N_D}{N_B}\right)^2 = W_D^2. \quad (15)$$

Die Zahl der Bindungen ist $N_B = 2N$; a ist eine Konstante analog wie b und $W_D = W_L$ die Wahrscheinlichkeit dafür, im thermischen Gleichgewicht auf irgend einer Bindung eine D - bzw. eine L -Stelle vorzufinden.

Orientierungsfehler können im Kristall durch Rotation eines angrenzenden Moleküls diffundieren. Eine L -Bindung wird bei diesem Prozeß von einem Proton besetzt und wird dadurch wieder zu einer normalen Bindung. Dafür befindet sich nun eine L -Bindung am Abgangsort des bewegten Protons. Das Entsprechende gilt für D -Bindungen. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für Diffusionsschritte setzen wir analog zu Gl. (13) an:

$$W_0^L = v_r \cdot \exp(-E_r^L/kT). \quad (16)$$

Orientierungsfehler zeichnen sich dadurch aus, daß die gleichen Protonen bei einem bestimmten O-Atom bleiben; *die Moleküle bleiben also stets erhalten*. Was sich bei der Diffusion von Orientierungsfehlern ändert, ist die H-Konfiguration der betreffenden Moleküle, d. h. *es ändert sich die Dipolorientierung*. Bei Diffusion einer D -Stelle legt das bewegte Proton einen Weg im gleichen Richtungssinn wie die D -Stelle

selbst zurück; L -Stellen und Protonen dagegen wandern im entgegengesetzten Sinne (Abb. 9 und 10).

Für Orientierungsfehler gilt, analog wie für Ionenzustände besprochen, daß nicht 2 Fehler gleicher Art hintereinander die gleiche Kette von Molekülen passieren können, ohne daß vorher eine Reorientierung durch einen anderen unabhängigen Mechanismus stattgefunden hat.

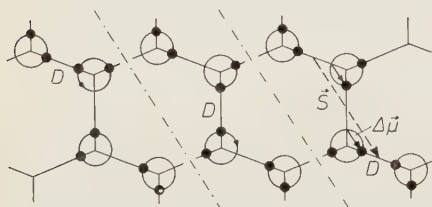


Abb. 9. Diffusion einer doppelbesetzten Bindung

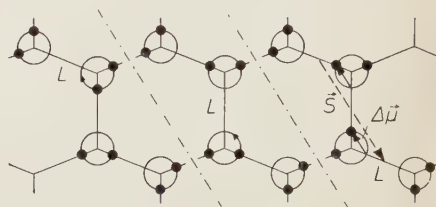


Abb. 10. Diffusion einer leeren Bindung

Tabelle 2. Übersicht der Fehlordnungsprozesse in Eiskristallen

Art der Fehlordnung	Ergibt der Prozeß eine Diffusion mit Massentransport?	Treten Änderungen der H-Konfiguration auf?		Energien
		allgemein?	solche mit resultierender Polarisationsänderung?	
Simultanprozesse:				<i>Aktivierungsenergie:</i>
Simultane Ketten Translationen	ja; Protonen	ja	ja	~ 1 eV pro Einzelsprung
Simultane Ketten Rotationen	ja; Protonen	ja	nein	
Simultane Ketten Translationen	nein	ja	ja	$0,95 \text{ eV} \leq E_{\text{r6}} \leq 2,4 \text{ eV}$
Simultane Ketten Rotationen	nein	ja	nein	
Molekulare Platzwechsel	ja; Moleküle	nein	nein	
Eigenfehlstellen:				<i>Bildungsenergie:</i>
Molekulare Leerstellen (SCHOTTKY- oder FRENKEL-Defekte)	ja; Moleküle	nein	nein	$E_s \sim 0,53 \text{ eV}$
Zwischengittermoleküle (FRENKEL- oder Anti-SCHOTTKY-Defekte)	ja; Moleküle	nein	nein*	$E_f > 1,2 \text{ eV}$
Ionenzustände: $\text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$	ja; Protonen	ja	ja	$E_1 \gtrsim 1,2 \text{ eV (exp.)}$
Orientierungsfehler: D, L (BJERRUM-Defekte)	nein	ja	ja	$E_0 \leq 1,1 \text{ eV (exp.)}$

* Polarisationsbeitrag wegen Drehbarkeit möglich.

6. Diskussion der Eigengitterfehler bezüglich ihrer Eignung zur Deutung der physikalischen Eigenschaften des Eises

Die Aktivierungsenergien der verschiedenen Eigengitterfehler lassen sich modellmäßig nicht sehr genau berechnen. Sie sind alle von ähnlicher Größe, so daß es dadurch nicht möglich ist zu entscheiden, welche Arten von Gitterfehlern die größten Konzentrationen und Beweglichkeiten haben und deshalb die Eigenschaften der Eiskristalle bestimmen. Es gelingt jedoch aus der Kenntnis der Eigenheiten der Gitterfehler und gewisser experimenteller Ergebnisse im Falle der elektrischen Eigenschaften eine eindeutige Auswahl zu treffen.

6.1 Die Existenz einer zeitunabhängigen *elektrischen Leitfähigkeit* bedingt das Vorhandensein von *Ionen*. In Anbetracht der Resultate über Ionenleitung in flüssigem Wasser kann nicht in Frage gestellt werden, daß auch im Eis H_3O^+ - und OH^- -Ionen auftreten. Es wurde im Abschnitt 5.4 bereits darauf hingewiesen, daß Ionen allein nur eine Polarisierung, jedoch keine Gleichstrom-Leitfähigkeit verursachen können. Es muß deshalb noch ein vom Ionenmechanismus unabhängiger Mechanismus vorhanden sein, der eine Reorientierung der Moleküle bewirkt. Erst dadurch können über die gleichen Bindungen dauernd Ionen durch den Kristall diffundieren. Es wurde gezeigt, daß im Idealkristall keine Konfigurationsänderungen auftreten und daß molekulare Leerstellen wie auch Zwischengitterprozesse keine Reorientierung gestatten. *Die einzige Art von Gitterfehlern, die die notwendigen Voraussetzungen erfüllen, sind die Orientierungsfehler.*

H_3O^+ - und OH^- -Ionen können untereinander rekombinieren. Entsprechend ist Rekombination zwischen *D*- und *L*-Bindungen möglich. Ionenzustände können jedoch nicht mit Orientierungsfehlern rekombinieren, weil sie durch zwei verschiedene, unabhängige Protonenbewegungen gebildet werden und diffundieren. Man kann an Hand von Abb. 7 bis 10 leicht einsehen, daß eine Molekülkette, die durch ein H_3O^+ -Ion in bestimmter Weise polarisiert wurde, durch die Diffusion einer *D*-Bindung in der gleichen oder einer *L*-Bindung in der zur Ionenbewegung entgegengesetzten Richtung reaktiviert werden kann. Entsprechendes gilt bei Vertauschung von *D* und *L* für OH^- -Ionen.

Ionenzustände und Orientierungsfehler sind komplementär. In die Theorie der Ionenleitung des Eises müssen beide Fehlertypen symmetrisch eingehen. Eine allgemeine Theorie auf diesen Grundlagen wird gegenwärtig von C. JACCARD³³ ausgearbeitet.

Die Abb. 5 bis 10 sind als die einfachsten möglichen Darstellungen der Gitterfehler zu betrachten. Die wirklichen Strukturen sind sicher komplexer z. B. infolge einer Deformation der Umgebung eines Defekts oder indem auf einer *D*-Bindung die H-Atome nicht mehr linear angeordnet sind. Wie in einem neueren Artikel des Verf.²⁶ erwähnt wird, sind als Eigenschaften der Gitterfehler theoretisch nur die Komplementarität und die Orientierungsänderungen längs der Diffusionswege zu fordern.

6.2 Zur Deutung der *dielektrischen Eigenschaften* sind sowohl Ionenzustände allein, Orientierungsfehler allein als auch Zwischengittermoleküle allein oder mehrere dieser Typen in Betracht zu ziehen. Wenn mehrere Mechanismen beteiligt sind, so überwiegt in der Relaxationszeit derjenige Gitterfehlertypus, der das größte Produkt aus Konzentration und sekundlicher Übergangswahrscheinlichkeit für Reorientierungsprozesse aufweist.

Eine dynamische Theorie der DK wurde je für Orientierungsfehler und Ionenzustände allein ausgearbeitet^{25,62}. (Sie wird im nächsten Kapitel zusammengefaßt und auf kubisches Eis angewandt.) Es konnte gezeigt werden, daß für reines Eis der *D*-Mechanismus überwiegt. Ionenfehler allein würden auf eine etwa viermal kleinere DK führen.

Zwischengittermoleküle ergeben wegen ihrer weitgehend freien Drehbarkeit einen Beitrag $\epsilon'_s - \epsilon'_l$ zur DK, der nach dem FRÖHLICH-Theorem²¹ proportional zu ihrer Konzentration ist. Die statische DK müßte in diesem Falle exponentiell mit der Temperatur zunehmen, was dem Experiment genau widerspricht. Die folgenden Argumente sprechen ebenfalls gegen einen solchen Mechanismus:

a) Die DK-Dispersion ist in schwerem Eis D_2O völlig gleich wie diejenige in H_2O mit der einen Ausnahme, daß der Faktor *B* im Ausdruck für die Relaxationszeit (Gl. 4) um das Verhältnis der Quadratwurzeln aus den reduzierten Massen (O und D bzw. O und H) größer wird. Dies ist genau, was nach unserer Theorie zu erwarten ist. Beim Zwischengittermechanismus besteht jedoch kein Zusammenhang mit den Frequenzen der Molekülschwingungen.

b) Mit nur einer zusätzlichen Hypothese, nämlich daß in Mischkristallen von H_2O mit HF die F-Atome O-Gitterplätze besetzen, gelingt es, das ganze vielfältige dielektrische Verhalten derartiger Mischkristalle^{62,63} theoretisch zu erklären. Eine Deutung im Falle des Zwischengittermechanismus wäre nur mit mehreren „ad hoc“-Hypothesen möglich.

c) R. BASS⁴ hat die mechanische Relaxation der Eiskristalle quantitativ erklären können. Seine Theorie beruht darauf, daß bei mechanischer Belastung die interatomaren Abstandsverhältnisse sich ändern

und daß der Kristall den Zustand minimaler freier Energie durch Änderungen der H-Konfiguration anstrebt. Die Beobachtung, daß die mechanische und die dielektrische Relaxation die gleiche Aktivierungsenergie besitzen, beweist, daß in beiden Fällen der gleiche Mechanismus wirksam sein muß.

Da Zwischengittermoleküle — wie bereits besprochen — keine Konfigurationsänderungen im Wirtsgitter bewirken können, scheiden sie zur Deutung der mechanischen und der dielektrischen Relaxation aus. Es wurde bewußt jeweils die Formulierung „Zwischengittermoleküle“ und nicht FRENKEL-Defekte gewählt. Es sind auch Zwischen-gittermoleküle ohne Leerstellen möglich. Diese sogenannten „Anti-SCHOTTKY-Defekte“ sind durch unsere Betrachtung ebenfalls ausgeschlossen.

6.3 Bei der Selbstdiffusion (4.5) finden Platzwechsel ganzer Moleküle statt. Ionenzustände oder Orientierungsfehler ermöglichen dies nicht. Auf Grund der Abschätzung der Aktivierungsenergien und der Tatsache, daß Zwischengittermoleküle nicht in hinreichender Konzentration auftreten, um einen merklichen Beitrag zur DK zu liefern, dürfte die Selbstdiffusion vorwiegend auf den SCHOTTKY-Mechanismus zurückzuführen sein. KUHN und BARRER³⁸ stellten aber eher Platzwechselprozesse ganzer Moleküle — Platzwechsel zweier Nachbarn untereinander oder simultane Platzwechsel auf einem Ring — in den Vordergrund. Die Aktivierungsenergien hierfür sind nach unseren Überlegungen wesentlich höher als für SCHOTTKY-Prozesse. BARRER (Diskussionsbeiträge zu ²⁵) hatte die Frage aufgeworfen, ob nicht der Mechanismus der Selbstdiffusion auch für die Relaxation der DK verantwortlich sei. Sie wird durch das Vorangegangene eindeutig verneint.

7. Theorie der dielektrischen Eigenschaften

7.1 Dipol—Dipol-Wechselwirkung

Die Dipol—Dipol-Wechselwirkung der Wassermoleküle, die im wesentlichen die Hydrogenbindung ausmacht (vgl. Abschnitt 3.3), ist im Eis sehr stark, zumal aus theoretischen Gründen anzunehmen ist, daß das Dipolmoment im Eis gegenüber demjenigen des Moleküls im Dampf wesentlich vergrößert ist^{18,28}. Diese Wechselwirkung ist die Begründung für die Gültigkeit der BERNAL-FOWLER-Regeln und führt unabhängig von der speziellen H-Konfiguration auf nahezu gleichgroße Energiebeträge, sofern in die Berechnung eine hinreichend große Nachbarschaft einbezogen wird (PITZER und POLISSAR⁵¹, siehe auch Abschnitt

8.1). Die Gitterenergie erhöht sich in geringem Maße mit steigender Temperatur infolge der zunehmenden Erzeugung thermischer Eigengitterfehler. Die Diffusion der Gitterfehler ändert jedoch die Gitterenergie höchstens um Beträge, die klein sind im Vergleich zu kT in dem den dielektrischen Untersuchungen zugänglichen Temperaturgebiet.

Falls man die Wassermoleküle als im wesentlichen frei drehbar annehmen müßte, so würde Eis eine $4\pi/3$ -Katastrophe erleiden und spontane Polarisation aufweisen. Nach SLATER⁶¹ und in Übereinstimmung mit ONSAGER⁴⁷ kann man die Verhältnisse im Eis so auffassen, daß man sich bezüglich der Dipol—Dipol-Wechselwirkung bereits weit unterhalb des „CURIE-Punkts der $4\pi/3$ -Katastrophe“ befindet. Die von SLATER im Falle des tetragonalen KH_2PO_4 angenommene Anisotropie der Energie zwischen Zuständen mit elektrischen Momenten senkrecht und parallel zur c -Achse tritt beim Eis (besonders beim kubischen) wegen der höheren Symmetrie und des Fehlens polarisierbarer Ionen (PO_4^{3-} , K^+) nicht auf. Aus diesen Überlegungen folgt,

daß es für eine Theorie der elektrischen Eigenschaften des Eises sinnvoll ist, nur die an den Gitterfehlern ablaufenden kinetischen Prozesse zu betrachten und

daß die Wechselwirkung der durch die Gitterfehlerdiffusion bedingten Richtungsänderungen des Dipolmoments mit allen übrigen Dipolen nicht berücksichtigt zu werden braucht.

7.2 Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstanten

Eine allgemeine dynamische Theorie der DK²¹ wurde für ein Dielektrikum entwickelt, das Teilchen der Ladung q enthält, die je zwei Gleichgewichtslagen im Abstand δ besitzen. Die Teilchen sollen voneinander genügend weit entfernt sein, damit ihre elektrostatische Wechselwirkung vernachlässigt werden darf. Diese Voraussetzung ist nur in seltenen Fällen erfüllt. Sie trifft aber gerade für Eis zu, wenn wir als Teilchen die Wasserstoffatome (Protonen) an Eigengitterfehlern betrachten. Das „ideale“ Zwischengebiet, das keine Gitterfehler besitzt, weist im räumlichen Mittel keinen Dipolanteil der Polarisation und keine Konfigurationsänderungen auf. Die beiden Gleichgewichtslagen eines Teilchens sind durch einen Potentialberg der Höhe E getrennt. Wenn ν die Schwingungsfrequenz des Teilchens in einer der beiden Lagen bezeichnet, so besteht ohne äußeres Feld und ohne mechanische Spannungen eine Wahrscheinlichkeit W_0 pro Zeiteinheit für den Übergang in die andere Lage, welche durch die Gl. (13) und (16) gegeben ist. Die potentielle Energie des Teilchens in der Mulde, in der es sich

aufhält, ist für beide Mulden gleich, d. h. es ist gleich häufig in beiden Lagen anzutreffen. Ohne diese Voraussetzung würde sich ja eine bevorzugte Wasserstoffkonfiguration einstellen, was der Erfahrung widerspricht.

Das Potential φ der Mulden ändert sich jedoch, wenn an den Kristall ein elektrisches Feld angelegt wird. Da im experimentell zugänglichen Bereich q ($\varphi_2 - \varphi_1$) $\ll kT$ ist, lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten mit äußerem Feld wie folgt ausdrücken:

$$W_{12} - \nu \cdot \exp\left(-\frac{E \pm \frac{1}{2} q(\varphi_2 - \varphi_1)}{kT}\right) \cong W_0 \left[1 \pm \frac{q(\varphi_2 - \varphi_1)}{2kT}\right]. \quad (17)$$

Die Differentialgleichung, die die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen N_1 und N_2 beschreibt

$$\frac{d}{dt}(N_2 - N_1) = -(W_{12} + W_{21})(N_2 - N_1) + (W_{12} - W_{21})(N_2 + N_1) \quad (18)$$

geht über in

$$\frac{1}{2W_0} \frac{d}{dt}(N_2 - N_1) = -(N_2 - N_1) + (N_2 + N_1) \frac{q(\varphi_2 - \varphi_1)}{2kT}. \quad (19)$$

Diese Gleichung kann durch einen periodischen Ansatz für das Feld $F = F_0 \cdot \exp i\omega t$ und für das Potential gelöst werden.

$$(N_2 - N_1) = n_0 \cdot \exp i\omega t = (N_2 + N_1) \frac{q(\varphi_2 - \varphi_1)_0}{2kT} \frac{\exp i\omega t}{1 + i\omega/2W_0}. \quad (20)$$

Da
$$\varepsilon_{(\omega)}^* - \varepsilon'_{\infty} = \frac{P_0}{\varepsilon_0 F_0} = \frac{1}{2} \frac{q\delta}{\varepsilon_0 F_0} (N_2 - N_1) \quad (21)^*$$

ist, erhält man für die komplexe DK den DEBYE-Gl. (1) bis (3) entsprechende Ausdrücke:

$$\varepsilon_{(\omega)}^* - \varepsilon'_{\infty} = (N_2 + N_1) \frac{q^2 \delta}{4\varepsilon_0 kT} \frac{(\varphi_2 - \varphi_1)_0}{F_0} \frac{1}{1 + i\omega/2W_0} \quad (22)$$

und nach Trennung von Real- und Imaginärteil die statische DK

$$\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty} = (N_2 + N_1) \frac{q^2 \delta}{4\varepsilon_0 kT} \frac{(\varphi_2 - \varphi_1)_0}{F_0} \quad (23)$$

und die Relaxationszeit

$$\tau = \frac{1}{2W_0}. \quad (24)$$

* In den früheren Arbeiten^{25,62} fehlt der Faktor 1/2 in Gl. (21), was einer anderen Wahl des Nullpunkts für das elektrische Moment entspricht. Dafür wurden in der statistischen Abzählung nur die in Richtung des Feldes günstig verlaufenden Protonensprunge berücksichtigt. Die hier gewählte Formulierung ist physikalisch sinnvoller und entspricht der gleichen Wahl des Nullpunktes wie für das Potential [Gl. (17)].

Die DUSHMAN-LANGMUIR-Formel (13) und (16) ist der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten²³ entnommen und gilt dementsprechend im statistischen Mittel für eine Vielzahl von Teilchen. Die Aktivierungsenergie E ist ihrer Natur nach die freie Enthalpie (GIBBS'sches Potential) des Prozesses⁵⁸. Der Term q ($q_2 - q_1$) bedeutet daher die durch das äußere elektrische Feld bedingte Änderung der freien Enthalpie. Zum elektrischen Potential eines bestimmten Protons, das wegen der Gegenwart eines Gitterdefekts einen Diffusionsprung ausführen könnte, gibt es zwei Beiträge:

a) Durch Anlegen einer Spannung U an einen ausgedehnten Eis-Plattenkondensator mit Elektrodenabstand d ergibt sich eine Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \delta \cdot U/d = \delta \cdot F$.

b) Das Feld F induziert bei festgehaltener Protonenkonfiguration in den Ionenzuständen bzw. in den den BJERRUM-Defekten angrenzenden Molekülen durch die Relativverschiebung von Elektronen zu Atomkernen ein Dipolmoment $\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{F}$. Das betrachtete Proton ist somit noch einem zusätzlichen Potential

$$\varphi_{ind} = \frac{(\vec{\mu}_{ind} \vec{r})}{r^3} \quad (25)$$

ausgesetzt. Es genügt, für alle Arten von Gitterfehlern näherungsweise für r den Abstand r_{OH} normaler Moleküle einzusetzen. Nur der Beitrag zum Potential des eigenen Moleküls ist wesentlich. Der Beitrag der Nachbarn ist wegen des größeren Abstandes zu vernachlässigen; dieser ist für normale Moleküle in der DK ε'_{∞} enthalten, die als bekannt angenommen wird.

Es ergeben sich für Translationen bzw. BJERRUM-Defekte auf Bindungen parallel zum Feld total folgende Potentiale:

$$\text{Ionenzustände:} \quad \varphi_2 - \varphi_1 = (\delta_I + 2\alpha_{\pm}/r_{OH}^2) F \quad (26)$$

$$\text{BJERRUM-Defekte:} \quad \varphi_2 - \varphi_1 = (\delta_0 - \frac{4}{3}\alpha_p/r_{OH}^2) F. \quad (27)$$

Für die Translation auf Bindungen schräg zum Feld sind die Gleichungen mit dem Richtungskosinus ($1/3$) zu multiplizieren.

Die Ladung q der Protonen dürfte infolge der Mitbewegung von Elektronen (teilweise Abschirmung der Protonenladung) oder der gegenläufigen Elektronenbewegung bei den Diffusionsschritten der Gitterfehler vom Werte der Elementarladung abweichen. Da die Abstände der Potentialmulden $\delta_I = r_{HH}$ und $\delta_0 = \frac{4}{3} r_{OH}$ sowie das elektrische Feld experimentell bekannt sind, die Ladungen q_k und die Polarisierbarkeiten α_k im äußeren Felde jedoch für die verschiedenen

Gitterfehler nur durch schwierige theoretische Berechnungen angenähert zu bestimmen wären, ist es zweckmäßig, effektive Ladungen q_{eff} durch folgende Definition einzuführen:

$$\text{Ionenzustände: } q_{\pm}^2 \delta_1^{\varphi_2 - \varphi_1} F = q_{\pm}^2 \left(1 + \frac{2\alpha_{\pm}}{\delta_1 \cdot r_{OH}^2} \right) \delta_1^2 = q_{eff, \pm}^2 \cdot \delta_1^2 \quad (28)$$

$$\text{BJERRUM-Defekte: } q_L^2 \cdot \delta_O^{\varphi_2} F^{\varphi_1} = q_L^2 \left(1 - \frac{\alpha_L}{r_{OH}^2} \right) \delta_O^2 = q_{eff, L}^2 \cdot \delta_O^2 \quad (29)$$

Man kann mit Hilfe des Energiesatzes zeigen, daß zwischen den q_k noch eine Gleichung besteht. Die Diskussion darüber ist aber erst im Rahmen der allgemeinen Theorie möglich^{33, 27}. Es sei aber bereits darauf aufmerksam gemacht, daß wegen des positiven Vorzeichens von α_k und r_{OH} stets die Ungleichung $q_{eff, L}^2 < q_{eff, \pm}^2$ gelten muß.

In dieser Arbeit beschränken wir uns auf den Fall, daß nur eine Sorte von Eigengitterfehlern vorhanden sei. Die Gleichung für die statische DK²³ schreibt sich nun

$$\varepsilon_s' - \varepsilon_{\infty}' = (N_2 + N_1) \frac{q_{eff}^2 \delta^2}{4 \varepsilon_0 k T} \quad (30)$$

7.3 Anwendung auf kubisches Eis

Die dynamische Theorie der DK wurde in ihrer einfachsten Form mit Erfolg auf den Fall des hexagonalen Eises angewandt^{25, 62}. Hier soll in knapper Form die Anwendung dieser Theorie auf kubisches Eis geschildert werden.

Prinzipiell besitzt jedes Molekül des Kristalls die Fähigkeit, im elektrischen Feld orientiert zu werden. Bei tiefen Temperaturen und hohen Feldern sollte man nach genügend langer Zeit einen Zustand weitgehender Ausrichtung der Dipole erreichen. In praxi ist der Bruchteil der orientierten Moleküle aber stets klein, und man ist berechtigt, $(N_2 + N_1)$ mit der totalen Anzahl der Protonen $N_p = 2N$ zu identifizieren, ohne mit der Voraussetzung vernachlässigbarer Wechselwirkung in Konflikt zu kommen.

7.3.1 Relaxationszeit τ . Wie rasch die Reorientierung der Moleküle vor sich geht, hängt von der Konzentration und der Beweglichkeit der Gitterfehler ab. Die Rechnung soll für D -Stellen allein durchgeführt werden. Da der Kristall isotrop ist, genügt es, den Fall zu betrachten, wo das Feld parallel zu einer Hydrogenbindung, also in der $[111]$ -Richtung liegt.

Ein Reorientierungssprung eines Protons an einem Molekül kann nur vorkommen, wenn eine D -Bindung in der Feldrichtung sitzt. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist nach Gl. (15): W_D . Man erhält daher mit Gl. (16):

$$W_0 = W_D \cdot W_0^D = a v_r \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}E_0 + E_r^D}{kT}\right). \quad (31)$$

Somit wird τ von der empirisch gefundenen Form [Gl. (4)]:

$$\tau = \frac{1}{2 a v_r} \cdot \exp \frac{\frac{1}{2} E_0 + E_r^D}{k T}. \quad (32)$$

Der Ausdruck für die Relaxationszeit ist für beide Eisarten gleich. Entsprechend den Schlußfolgerungen des Abschnitts 3.3 ist nicht anzunehmen, daß die in Gl. (32) vorkommenden Größen für die beiden Modifikationen wesentlich verschieden sind. Mit den Zahlenwerten für hexagonales Eis ergibt sich für eine Temperatur von 150°K

$$\tau = 9\,200 \text{ sec} \cong 3 \text{ h}.$$

Aus dieser Abschätzung folgt, daß im Temperaturbereich, wo kubisches Eis existenzfähig ist, die Relaxationszeiten für Untersuchungen der DK-Dispersion viel zu lang sind.

7.3.2 Zur Berechnung von δ^2 sind die verschiedenen möglichen Protonenbewegungen zu studieren. Beim einfachen Verfahren mittelt man alle an den 8 O-Punktlagen möglichen Sprünge bei vorgegebener Richtung des angelegten Feldes. Eine strengere Rechnung betrachtet für alle 48 möglichen Protonenanordnungen in einer Elementarzelle die möglichen 96 Lagen des Orientierungsfehlers und bestimmt daraus $\overline{\delta^2}$, den arithmetischen Mittelwert der Quadrate aller Verschiebungskomponenten in bezug auf die Feldrichtung.

In unserem Beispiel verlaufen von zwölf total möglichen Sprüngen sechs senkrecht zum Feld F und geben keinen Polarisationsbeitrag. Die Komponente der Verschiebung für alle Sprünge parallel zum Feld ist $\delta = 4/3 r_{\text{OH}}$, wobei r_{OH} den Wasserstoff-Sauerstoffabstand bedeutet. Dann wird

$$\overline{\delta_L^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} r_{\text{OH}}\right)^2 = \frac{8}{9} r_{\text{OH}}^2 *.$$

(Einzelheiten über die statistische Abzählung bei ⁶².)

* Für die genaue Berechnung des Werts von $\overline{\delta^2}$ bin ich Herrn Dr. A. STEINEMANN sehr zu Dank verpflichtet.

7.3.3 Berechnung der statischen Dielektrizitätskonstanten: Es hat sich gezeigt, daß man bei hexagonalem Eis eine überraschend gute Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller statischer DK erhält^{25,62}, wenn man für q_{eff} die Elementarladung einsetzt. Man darf daher auch für kubisches Eis mit diesem Wert die besten Ergebnisse erwarten.

Mit den Werten $r_{OH} = 0,99 \text{ \AA}$; $\varrho_x = 0,934 \text{ g/cm}^3$ bei -130°C ; $N = 3,21 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ und $\varepsilon'_{\infty} = 3,2$ ergeben sich für die statische DK des kubischen Eises

$$\varepsilon'_s = 194 \text{ bei } 150^\circ\text{K}$$

$$\varepsilon'_s = 146 \text{ bei } 200^\circ\text{K}.$$

Diese Werte sind leider der experimentellen Prüfung nur zugänglich, wenn man Kapazitäten bei Frequenzen unter 10^{-6} Hz messen könnte. Die Temperaturabhängigkeit $\left(\propto \frac{1}{T}\right)$ der statischen DK ist beim hexagonalen Eis experimentell bestätigt^{1,32}.

7.4 Diskussion

Die vorliegende Theorie benützt gleichzeitig nur einen Typus von Gitterfehlern. Es werden also nur Prozesse berücksichtigt, bei denen die Gitterfehler sich um einige wenige Molekülabstände bewegen. Dies ist eine gute Näherung für relativ hohe Frequenzen, also für das Dispersionsgebiet und oberhalb davon. Bei tieferen Frequenzen und bei hohen Feldstärken ist nach dem im Abschnitt 6 Gesagten eine allgemeinere Theorie zu verwenden, in die alle vier Gitterfehlersorten (H_3O^+ , OH^- , D und L) gleichzeitig eingehen.

Die einfache Theorie hat sich mühelos auch für Mischkristalle von Eis mit HF erweitern lassen. Sie kann das umfangreiche Beobachtungsmaterial⁶³ bei nicht zu tiefen Frequenzen sehr gut erklären. Durch den Vergleich der Messungen an reinem hexagonalem Eis und an HF-Mischkristallen ließ sich beweisen, daß bei reinen Kristallen der Polarisationsmechanismus über D -Bindungen abläuft. Ferner war es im Rahmen der einfachen Theorie möglich, Aktivierungsenergien in ihre Anteile zu zerlegen. Man findet

$$E_r^L = 0,095 \text{ eV} \quad \text{und} \quad E_r^D < 0,02 \text{ eV}.$$

Diese niedrigen Aktivierungsenergien für die Diffusion der Orientierungsfehler deuten daraufhin, daß diese Prozesse durch quantenmechanischen Tunneleffekt erfolgen. Da die Aktivierungsenergie der

Relaxationszeit aus dem Experiment bekannt ist, kann man wegen der Beziehung

$$E_r = \frac{1}{2} E_0 + E_r^D$$

Schranken für E_0 wie folgt angeben:

$$0,96 < E_0 < 1,15 \text{ eV.}$$

Es bestehen Hinweise dafür, daß E_r^D wirklich sehr klein ist, daß also für E_0 eher der obere Grenzwert zutrifft.

Durch Vergleich der Beziehungen (4) und (32) gewinnt man $a = \frac{1}{2} \frac{1}{\nu_r} \cdot B$. In Gl. (15) eingesetzt, wobei für ν_r die Frequenz der Biegeschwingung ($4,92 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$) verwendet wird, erhält man für $E_0 = 1,1 \text{ eV}$ die Konzentration der Orientierungsfehler:

$$N_D = N_L \cong 10^6 \text{ pro cm}^3 \text{ bei } 150^\circ \text{K.}$$

Bei dieser Temperatur ist also nur etwa jede 10^{16} te Bindung fehlorientiert und deshalb wird auch die Relaxationszeit derart lang. Bei hexagonalem Eis trifft man bei -3°C (270°K) — der höheren Temperatur entsprechend — auf je 10^9 normale eine fehlgeordnete Bindung.

Die Untersuchung der Mischkristalle gestattete die Abschätzung, daß in reinem Eis die Konzentration der Ionen wenigstens 10^3 -mal geringer ist als diejenige der Orientierungsfehler. Diese Angaben sind in Übereinstimmung mit den Resultaten von M. EIGEN (siehe seinen Diskussionsbeitrag zu ²⁵). Für reines Eis sind deshalb bei -150°K *weniger als 1000 Ionen pro cm³ zu erwarten*. Die statische DK wird daher ausschließlich durch den Orientierungsfehler-Mechanismus bedingt.

Für eine vergleichende kritische Diskussion der verschiedenen DK-Theorien des Eises wird auf die Arbeiten ^{27, 33} verwiesen.

8. Nullpunktsentropie und Konfigurationsänderungen

Die nachfolgenden Überlegungen und Schlußfolgerungen gelten gemäß Abschnitt 3.4 sowohl für hexagonales als auch für kubisches Eis.

8.1 Erklärung der Nullpunktsentropie

Die Berechnung der Zahl der möglichen Konfigurationen der Wasserstoffatome im hexagonalen und kubischen Eisgitter zu $(3/2)^N$ beruht allein auf der Voraussetzung der Gültigkeit der BERNAL-FOWLER-Regeln. PAULING ⁴⁹ benützte zur Erläuterung der Nullpunktsentropie die weitere Annahme, daß alle Konfigurationen gleich wahrscheinlich seien. Diese Annahme wurde — wie nachher gezeigt wird,

irrtümlicherweise — als notwendige Voraussetzung für die Erklärung der Nullpunktsentropie betrachtet.

BJERRUM⁷, ROWLINSON⁵⁵ und CAMPBELL¹⁵ haben die Gitterenergie des Eises berechnet, indem sie das Wassermolekül durch ein Punktladungsmodell darstellten und die elektrostatische Wechselwirkungsenergie für die verschiedenen Konfigurationen bestimmten. Sie fanden Energieunterschiede von der Größenordnung kT am Schmelzpunkt. Daraus folgerten sie, daß die „Voraussetzung“ für die PAULINGSche Erklärung nicht erfüllt sei und daß „deshalb die Frage der Ursache der Nullpunktsentropie des Eises vorläufig noch offen bleibe“⁷. Diese Schlußweise ist aber nur zulässig, falls Gewißheit bestünde, daß Umlagerungsprozesse bei hinreichend tiefen Temperaturen wirklich ablaufen können. Wenn die Konfigurationsänderungen wegen zu hoher Aktivierungsenergien ihrer Mechanismen nicht möglich sind, kann sich das den Energieunterschieden entsprechende Gleichgewicht gar nicht einstellen (eingefrorene Phase²⁴). Die Gleichheit der Konfigurationsenergie ist deshalb keine notwendige Voraussetzung für die Erklärung der Nullpunktsentropie.

Die korrekte Reihenfolge der Überlegungen ist die folgende:

I. Unter der Voraussetzung, daß die BERNAL-FOWLER-Regeln gelten, ergibt sich die Zahl der Konfigurationen zu $(3/2)^N$. Man wird im Prinzip eine genügend hohe Temperatur finden können, oberhalb welcher alle diese Konfigurationen gleich wahrscheinlich sind. Der Konfigurationsanteil der Entropie ist dort $S = k \cdot \ln (3/2)^N$.

Ein Entropiefehlbetrag von dieser Größe wurde experimentell gefunden. Die Neutroneninterferenzen⁵⁰ bestätigen dieses Resultat. Der Kristall besitzt im zeitlichen und räumlichen Mittel keine geordnete H-Anordnung und die Lage der H-Atome entspricht den BERNAL-FOWLER-Regeln. *Durch diese Ergebnisse ist der Nachweis für die Nullpunktsentropie erbracht.*

II. Als Folge davon hat man nun bezüglich der energetischen Verhältnisse folgende drei Möglichkeiten⁵⁷ in Betracht zu ziehen:

1. Die Konfigurationsenergie besitzt nur einen scharfen $(3/2)^N$ -fach entarteten Wert.

2. Die Energieaufspaltung ist klein gegen kT der tiefsten Meßtemperatur, bei der die spezifische Wärme bestimmt wurde. Im vorliegenden Falle beginnen die Messungen bei 10° K. Zwischen 0° und 10° K wurde die Entropie nach dem DEBYEschen T^3 -Gesetz interpoliert. Wenn die Breite der Energieverteilung

$$\Delta E \ll k \cdot 10^\circ \text{K}$$

wäre, so müßte man bei spezifischen Wärmemessungen zwischen 0° und 10°K eine Anomalie finden. So sehr Messungen in diesem Temperaturgebiet wünschbar erscheinen²⁴, so ist doch auf Grund unserer Vorstellungen über den Mechanismus der Konfigurationsänderungen aus kinetischen Gründen keine Anomalie zu erwarten.

3. Es existiert eine Einfriertemperatur T_e , oberhalb welcher alle Konfigurationen gleich wahrscheinlich sind. Die statistische H-Anordnung friert aber beim Abkühlen ein, bevor die bei tiefen Temperaturen zu erwartende Bevorzugung der energetisch tieferliegenden Zustände sich einstellt. In diesem Fall gilt

$$\Delta E \leq k \cdot T_e.$$

Auf Grund der Gitterenergierechnungen^{7,15} müßte man schließen, daß der Fall 3 vorliegt, daß nämlich Eis bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt als eingefrorene Phase zu betrachten sei²⁴. PITZER und POLISSAR⁵¹ haben jedoch gezeigt, daß die Energieunterschiede 5 bis 7 mal kleiner werden, wenn man zu den BJERRUMSchen Rechnungen noch eine weitere Wechselwirkung hinzunimmt. Nach diesen neuen Energiewerten würde sich ein Ordnungszustand im Bereich von etwa 60°K und darunter einstellen. Das Einfrieren müßte sich also bei der spez. Wärmemessung bereits oberhalb dieser Temperatur vollzogen haben. Als Hinweis auf das Einfrieren kann die Beobachtung von GIAUQUE und STOUT²² angesehen werden, daß im Gebiete von 85° bis 100°K die Einstellung des thermischen Gleichgewichts merklich träger erfolgte als sonst. Die Tatsache, daß keine Anomalie der spezifischen Wärme beobachtet wurde, beweist, daß keine Umwandlung in einen geordneten Zustand auftrat.

8.2 Mechanismus der Konfigurationsänderungen

Alle im Kapitel 4 geschilderten physikalischen Eigenschaften (mit Ausnahme der Selbstdiffusion) weisen die gleiche Aktivierungsenergie der Relaxationszeit auf. Gemäß den Gl. (24) und (31) ist die dielektrische Relaxationszeit τ bestimmt durch die Wahrscheinlichkeit ($W_0 = 1/2\tau$) für Reorientierungen durch Diffusionssprünge der Eigengitterfehler in *Abwesenheit* elektrischer Felder und mechanischer Spannungen. Da die mechanische Relaxation in der Deutung von BASS⁴ und die Protonenresonanzen nicht nur auf Reorientierungen mit resultierendem elektrischem Moment ansprechen, folgt aus der Gleichheit der Aktivierungsenergien, daß es keine häufigeren und rascher ablaufenden Reorientierungsprozesse gibt als diejenigen, die das elektrische Verhalten

bestimmen. Dies führt zur Schlußfolgerung, daß auch das thermische Verhalten durch die Konzentration und Diffusionsbeweglichkeit der Orientierungsfehler (BJERRUM-Defekte) als Majoritätsmechanismus und in weit geringerem Maße durch die Ionenzustände als Minoritätsmechanismus bedingt ist.

Wenn sich die auf Grund der einfachen Theorie^{25,63} mögliche Zuordnung der Energieterme bestätigt, so kommt den *D*-Bindungen wegen ihrer geringen Aktivierungsenergie für Diffusion die größte Bedeutung zu. Ihre hohe Beweglichkeit dürfte durch Tunneleffekt zu deuten sein. Sie hat zur Folge, daß in reinstem Eis die Konzentration der Orientierungsfehler bis zu sehr tiefen Temperaturen dem thermodynamischen Gleichgewichtswert [Gl. (15)] entspricht. Man ist somit berechtigt, die Relaxationszeit für sehr reines Eis über den durch DK-Messung gesicherten Temperaturbereich zu extrapolieren und sie der Relaxationszeit für allgemeine Konfigurationsänderungen proportional zu setzen. Eine Unterscheidung dieser zwei Relaxationszeiten ist notwendig, weil nur ein Bruchteil aller Konfigurationsänderungen resultierende Polarisationsänderungen aufweisen.

Der Begriff „Einfriertemperatur“ ist nicht scharf zu fassen, sondern ist weitgehend experimentell bedingt: Bei DK-Messungen liegt die Grenze, wo eine Relaxationszeit noch bestimmt werden kann, in der Größenordnung einer Sekunde. Bei kalorischen Messungen dagegen werden viel langsamere Veränderungen vorgenommen, so daß das Einfrieren auf eine tiefere Temperatur festgelegt würde. Durch Rechnung findet man eine dielektrische Relaxationszeit von etwa einem Tag bei 75° K. Dies dürfte die unterste Grenze darstellen, wo Konfigurationsänderungen in reinem Eis je beobachtet werden können.

Das Spektrum der Konfigurationsenergie ist theoretisch bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Aus experimentell gewonnenen Werten der Einfriertemperatur läßt sich jedoch eine obere Grenze der Breite der Energieverteilung angeben ($\Delta E/k \leq 85^\circ \text{K}$).

In das Eisgitter eingebaute Fremdionen^{25,62} erzeugen im allgemeinen nichtthermische *D*- oder *L*-Bindungen. Da deren Anzahl mit sinkender Temperatur nicht abnimmt und sie eine praktisch temperaturunabhängige Diffusionsbeweglichkeit besitzen, ist zu erwarten, daß die Einfriertemperatur stark von der Reinheit des Eises abhängt. Besonders ausgeprägt wäre dies für Kristalle mit nichtthermischen *D*-Bindungen der Fall. Es erscheint prinzipiell möglich, daß die *D*-Stellen bei Temperaturen $T \ll \Delta E/k$ noch diffundieren, so daß sich ein geordneter Zustand einstellt. Solche Kristalle müßten eine Anomalie

der spezifischen Wärme aufweisen, die die Nullpunktsentropie aufhebt. Ihre Relaxationszeit wird bei tiefen Temperaturen konstant. Die statische DK nimmt mit sinkender Temperatur zu und würde beim Eintreten des geordneten Zustandes abnehmen.

Eine weitere Folgerung aus der Existenz der Orientierungsfehler in Eis ist ein Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit, der auf einige Prozente der Gitterleitfähigkeit abgeschätzt wurde. Messungen darüber scheinen nie gemacht worden zu sein.

*

Verdankungen

Den Herren Dr. A. STEINEMANN und C. JACCARD danke ich für die zahlreichen, gegenseitig anregenden Diskussionen. Der Austausch neuer Ergebnisse vor ihrer Veröffentlichung mit den Herren Prof. Dr. M. BLACKMAN (London), Prof. Dr. H. O. KNESER (Stuttgart), Prof. Dr. W. KUHN (Basel), Dr. H. LEVY und Dr. R. BASS war für diese Arbeit sehr förderlich.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. PAUL SCHERRER, der seit mehr als 20 Jahren durch sein reges Interesse für die physikalischen Eigenschaften der Eiskristalle eine Reihe wertvoller Arbeiten veranlaßt und gefördert hat. Sein Vertrauen, das er stets großzügig in mich setzte, war mir immer ein großer Ansporn.

Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Zürich (Schweiz).

- ¹ R. P. AUTY and R. H. COLE (1952), Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Physics* **20**, 1309—1314.
- ² H. P. BARENDRECHT (1896), Zur Alkoholhydratfrage. *Z. physik. Chem.* **20**, 234—241.
- ³ W. H. BARNES (1929), The crystal structure of ice between 0°C and — 183°C. *Proc. Roy. Soc. [A]* **125**, 670—693.
- ⁴ R. BASS, A theoretical analysis of the mechanical relaxation of single-crystalline ice. *Proc. Roy. Soc.* demnächst; Kolloquiumsvortrag ETH 22. 5. 57; Diss. TH Stuttgart 1958.
- ⁵ J. D. BERNAL and R. H. FOWLER (1933), A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Physics* **1**, 515—548.
- ⁶ E. K. BIGG (1953), The supercooling of water. *Proc. Physic. Soc. B* **66**, 688 bis 694.
- ⁷ N. BJERRUM (1951), Structure and properties of ice. *K. Danske Vidensk. Selsk. mat. fys. Medd.* **27**, No. 1, 56 p.
- ⁸ M. BLACKMAN and N. D. LISGARTEN (1957), The cubic and other structural forms of ice at low temperature and pressure. *Proc. Roy. Soc.* **239**, 93—107.

- ⁹ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL and R. V. POUND (1948), Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physic. Rev.* **73**, 679–712.
- ¹⁰ R. S. BRADLEY (1957), The electrical conductivity of ice. *Trans. Faraday Soc.* **53**, 687–692.
- ¹¹ A. W. BREWER and H. P. PALMER (1951), Freezing of supercooled water. *Proc. Physic. Soc. B* **64**, 765.
- ¹² R. BRILL and P. CAMP (1957), Influence of pressure on the dielectric properties of ice. *Nature (London)* **179**, 623–624.
- ¹³ M. J. BUEGER (1951), *Phase Transformations in Solids*. John Wiley, New York, p. 183.
- ¹⁴ E. F. BURTON and W. F. OLIVER (1935), The crystal structure of ice at low temperatures. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **153**, 166–171.
- ¹⁵ E. S. CAMPBELL (1952), Hydrogen bonding and the interaction of water molecules. *J. Chem. Physics* **20**, 1411–1420.
- ¹⁶ A. E. CARTE (1956), The freezing of water droplets. *Proc. Physic. Soc. B* **69**, 1028–1037.
- ¹⁷ E. COHEN and C. J. G. VAN DER HORST (1938), Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie XIX: Die Monotropie des Eises bei 1 Atm. Druck (Eis VIII). *Z. physik. Chemie B* **40**, 231–251.
- ¹⁸ C. A. COULSON (1957), Theoretical interpretation of hydrogen bonding. Symposium über Hydrogenbindung, Ljubljana. Pergamon Press (im Druck).
- ¹⁹ B. M. CWILONG (1947), Observations on the incidence of supercooled water in expansion chambers and on cooled solid surfaces. *J. Glaciology* **1**, 53–56.
- ²⁰ J. C. DECROLY, H. GRÄNICHNER et C. JACCARD (1957), Caractère de la conductivité électrique de la glace. *Helv. Physica Acta* **30**, 465–467.
- ²¹ H. FRÖHLICH (1949), *Theory of Dielectrics*. Oxford Clarendon Press.
- ²² W. F. GIAUQUE and J. F. STOUT (1936), The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273°K. *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1144–1150.
- ²³ S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING (1941), *The Theory of Rate Processes*. McGraw Hill Comp. New York.
- ²⁴ H. GRÄNICHNER (1956), Über Struktur und Nullpunktsentropie des Eises. *Helv. Physica Acta* **29**, 213–215.
- ²⁵ H. GRÄNICHNER, C. JACCARD, P. SCHERRER and A. STEINEMANN (1957), Dielectric relaxation and the electrical conductivity of ice crystals. *Disc. Faraday Soc.* **23**, 50–62.
- ²⁶ H. GRÄNICHNER (1958), Lattice disorder and physical properties connected with the hydrogen arrangement in ice crystals. *Proc. Roy. Soc.*, im Druck.
- ²⁷ H. GRÄNICHNER (1958), On the electric properties of ice. *Adv. Physics*, in Vorbereitung.
- ²⁸ L. HOFACKER (1957), Die Behandlung der Wasserstoffbrückenbindung nach der MO-Theorie. Symposium über Hydrogenbindung, Ljubljana (Pergamon Press, im Druck) und private Mitteilung.
- ²⁹ G. HONJO, N. KITAMURA, K. SHIMAOKA and K. MIHAMA (1956), Low temperature specimen method for electron diffraction and electron microscopy. *J. Physic. Soc. Japan* **11**, 527–536.

- ³⁰ G. HONJO and K. SHIMAOKA (1957), Determination of hydrogen position in cubic ice by electron diffraction. *Acta Crystallogr.* **10**, 710—711.
- ³¹ C. J. G. VAN DER HORST (1936), Polymorphie van ijs bij 1 atmosfeer druk. Diss. Utrecht.
- ³² F. HUMBEL, F. JONA und P. SCHERRER (1953), Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten des Eises. *Helv. Physica Acta* **26**, 17—32.
- ³³ C. JACCARD, Etude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace. (Wird in *Helv. Physica Acta* erscheinen).
- ³⁴ W. JACOBI (1955), Über die Eisbildung in reinem unterkühltem Wasser. *Z. Naturforsch.* **10a**, 322—330.
- ³⁵ H. O. KNESER, S. MAGUN und G. ZIEGLER (1955), Mechanische Relaxation von einkristallinem Eis. *Naturwiss.* **42**, 437.
- ³⁶ T. KOBAYASHI (1954), Studies on small ice crystals. I. The ice crystals of rectangular plane form. *Contr. Inst. Low Temp. Science, Hokkaido Univ. Sapporo Japan No. 5*, 1—5.
- ³⁷ H. KÖNIG, Elektroneninterferenzen an Eis. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* (1942) 1—6; Eine kubische Eismodifikation. *Z. Kristallogr.* **105** (1943) 279—286.
- ³⁸ W. KUHN (1956), Diskussionsbeitrag, Report Xth Solvay Council, p. 57.
- ³⁹ J. LAMB and A. TURNEY (1949), The dielectric properties of ice at 1.25 cm wavelength. *Proc. Phys. Soc. B* **62**, 272.
- ⁴⁰ E. R. LIPPINCOTT and R. SCHROEDER (1955), One-dimensional model of the hydrogen bond. *J. Chem. Physics* **23**, 1099—1106.
- ⁴¹ A. E. LONG and J. D. KEMP (1936), The entropy of D₂O and the third law of thermodynamics. Heat Capacity of D₂O from 15 to 273°K. The melting point and heat of fusion. *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1829—1834.
- ⁴² K. LONSDALE (1958), A review of recent diffraction studies of ice. *Proc. Roy. Soc.* im Druck.
- ⁴³ H. D. MEGAW (1934), Cell dimensions of ordinary and heavy ice. *Nature (London)* **134**, 900—901.
- ⁴⁴ J. L. MEIJERING (1957), Residual entropy of ice and related combinatorial problems. *Philips Res. Rep.* **12**, 333—350.
- ⁴⁵ S. C. MOSSOP (1955), The freezing of supercooled water. *Proc. Phys. Soc. B* **68**, 193—208.
- ⁴⁶ U. NAKAYA (1954), *Snow Crystals, Nature and Artificial*. Harvard Univ. Press Cambridge.
- ⁴⁷ L. ONSAGER (1936), Electric moments of liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486—1493.
- ⁴⁸ P. G. OWSTON (1953), The position of hydrogen atoms in ice. *J. Chim. physique* **50**, C 13—18.
- ⁴⁹ L. PAULING, The structure and entropy of ice and other crystals with some randomness of atomic arrangement. *J. Amer. Chem. Soc.* **57** (1935) 2680 to 2684; *Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, 2. Ed. (1952) p. 301.
- ⁵⁰ S. W. PETERSON and H. A. LEVY (1957), A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice. *Acta Crystallogr.* **10**, 70—76.
- ⁵¹ K. S. PITZER and J. POLISSAR (1956), The order-disorder problem for ice. *J. Phys. Chem.* **60**, 1140—1142.

- ⁵² W. RAU (1944), Gefriervorgänge des Wassers bei tiefen Temperaturen. *Schr. dtsh. Akad. Luftfahrtforsch.* **8**, 65–84.
- ⁵³ W. RAU (1953), Nachweis der allgemeinen Gültigkeit des Gefrierkernspektrums. *Geofisica pura e appl.* **26**, 75–87.
- ⁵⁴ W. RAU (1955), Wirkungsbereiche und Häufigkeit der natürlichen Gefrierkerne. *Archiv Meteorol. Geoph. Biokl. A* **8**, 185–203.
- ⁵⁵ J. S. ROWLINSON (1951), The lattice energy of ice and the second virial coefficient of water vapour. *Trans. Faraday Soc.* **47**, 120–129.
- ⁵⁶ R. E. RUNDLE (1955), The structure of ice. *J. Physic. Chem.* **59**, 680–682.
- ⁵⁷ G. S. RUSHBROOKE (1949), *Statistical Mechanics*. Oxford Clarendon Press, Kap. IXff.
- ⁵⁸ A. SEEGER (1955), Theorie der Gitterfehlstellen. *Handbuch der Physik VII/1*, 383–665. Springer-Verlag, Berlin.
- ⁵⁹ F. C. SHALLCROSS and G. B. CARPENTER (1957), X-ray diffraction study of the cubic phase of ice. *J. Chem. Physics* **26**, 782–784.
- ⁶⁰ D. SHAW and B. J. MASON (1955), The growth of ice crystals from the vapour. *Phil. Mag.* **46**, 249–262.
- ⁶¹ J. C. SLATER (1941), Theory of the transition in KH_2PO_4 . *J. Chem. Physics* **9**, 16–33.
- ⁶² A. STEINEMANN und H. GRÄNICH (1957), Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. I. Teil: Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstanten. *Helv. Physica Acta* **30**, 553–580.
- ⁶³ A. STEINEMANN (1957), Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. II. Teil: Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen. *Helv. Physica Acta* **30**, 581–610.
- ⁶⁴ G. TAMMANN (1910), Über das Verhalten des Wassers bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen. *Z. physik. Chemie* **72**, 609–631.
- ⁶⁵ M. THÜRKAUF (1956), Trennparameter und Diffusionskonstante von H_2O^{18} und D_2O im System Eis/Wasser. *Diss. Univ. Basel*.
- ⁶⁶ F. K. TRUBY (1955), Lattice constants of pure and fluoride-contaminated ice. *Science* **121**, 404.
- ⁶⁷ L. VEGARD und S. HILLESUND (1942), Die Strukturen einiger Deuterium-Verbindungen und ihr Vergleich mit denjenigen der entsprechenden Wasserstoffverbindungen. *Avhandl. Norske Vidensk. Akad. Oslo, mat. nat. Kl. No. 8*, 24 p.
- ⁶⁸ L. VEGARD and R. W. SANNES (1947), The structure of ice crystals at the temperature of liquid air. *Skr. Norske Vidensk. Akad. Oslo, mat. nat. Kl. I, No. 2*, 65–67.
- ⁶⁹ E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON and C. G. SHULL (1949), Neutron diffraction study of the structure of ice. *Physic. Rev.* **75**, 1348–1352.

Ergänzung bei der Korrektur

Es sei auf die kürzlich erschienenen zusammenfassenden Artikel über die Physik des Eises in *Advances in Physics* **7** (1958) 171–297 aufmerksam gemacht. Die auf Seite 179 gegebenen Gitterkonstantenwerte stimmen größtenteils mit denjenigen von Tab. 1 der vorliegenden Arbeit nicht überein, da OWSTON offenbar einen unrichtigen Faktor für die Umrechnung von Siegbahn- auf Ångström-Einheiten verwendet hat.

Kurze Originalmitteilungen

X-ray Analysis of the Structure of Harman, $C_{12}H_{10}N_2$.

By S. B. BHATTACHERJEE and LILABATI RAY

(Received April 19, 1958)

Auszug

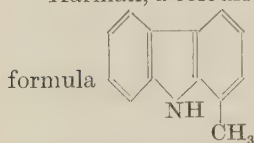
Aus Röntgenaufnahmen folgt, daß die Kristalle von Harman der rhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ angehören und 8 Moleküle $C_{12}H_{10}N_2$ in der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 9,6 \text{ \AA}$, $b = 13,6 \text{ \AA}$, $c = 15,6 \text{ \AA}$ enthalten. Die Hauptbrechungsindizes sind $n_a = 1,711$, $n_\beta = 1,731$ und $n_\gamma = 1,749$.

Abstract

X-ray and optical measurements show the orthorhombic nature of the crystals of harman, $C_{12}H_{10}N_2$, having the unit-cell dimensions $a = 9.6 \text{ \AA}$, $b = 13.6 \text{ \AA}$ and $c = 15.6 \text{ \AA}$ with the principal refractive indices $\alpha = 1.711$, $\beta = 1.731$ and $\gamma = 1.749$. The systematic absence observed leads to the space-group $P2_12_12_1$ and the density determination suggests 8 molecules of harman in the unit-cell of the given dimensions.

Preliminary results of the structure of the heterogeneous ring compound nor-harman, $C_{11}H_8N_2$, prior to the determination of the atomic configuration have already been reported¹. The compound nor-harman and harman have the same structural formula except for the methyl-pyridine ring in the latter. Harman has been analysed in the present case to see whether the assumptions made in the FOURIER synthesis of the structure of nor-harman can justifiably be applied in the present synthesis.

Harman, a colourless compound melting at $237-238^\circ\text{C}$ has the structural



N. Crystallization of the substance (Pfizer products

with melting point 237°C) from a solution in a mixture of alcohol and benzene gave stout tablet like crystals. Elongated needle like crystals were obtained from only a single crop crystallized from the synthetic products very kindly supplied by Dr. (Mrs.) A. CHATTERJEE. On subsequent re-crystallization of the synthetic products no such crystals were obtained, only tablet like crystals as from the Pfizer products were obtained.

¹ LILABATI RAY, Preliminary single-crystal X-ray and optical study of nor-harman, $C_{11}H_8N_2$. Acta Crystallogr. **10** (1957) 707.

A thorough optical examination has been carried out by a polarizing microscope. The crystals were found to be anisotropic and exhibit an orthorhombic symmetry. The crystals show a positive bi-refringence with the optic directions X and Y parallel to the a - and b -crystallographic directions and the Z direction perpendicular to the ab -plane. The refractive indices along the three crystallographic directions measured by BECKE's method were found to be:

$$n_{\alpha} (//a) = 1.711, \quad n_{\beta} (//b) = 1.731 \text{ and } n_{\gamma} (//c) = 1.749.$$

Over-exposed rotation diagrams were taken about the three principal crystallographic directions with very thin clear single crystals grown from both the Pfizer and the synthetic products. The axial lengths calculated from the spacings of the higher order layer lines of the rotation diagram gave the following values:

$$a = 9.6 \text{ \AA}, \quad b = 13.6 \text{ \AA} \text{ and } c = 15.6 \text{ \AA}.$$

Photographs of the different reciprocal lattice layers were taken by the normal and the equi-inclination moving film technique. On indexing the reflection planes from the WEISSENBERG photographs by the conventional method the following systematic absences were obtained:

Only odd orders of $(h00)$, $(0k0)$ and $(00l)$ planes were absent suggesting the three two-fold screw axis; no systematic absences were observed for the other types of planes. These systematic reflection conditions lead to the space-group $P2_12_12_1$ with four molecules of harman in each unit-cell. The density of the crystal determined by the floatation method was found to be 1.203 g/cm^3 . Hence the number of harman molecules in the elementary cell of the given dimensions come out to be 8. But the space-group and the symmetry condition permits only four equivalent positions. Hence it is very likely that either the molecules are at the eight general positions or two molecules of harman forming a single group are at each of the four special positions; of course the orientation of the molecules within each group cannot be definitely said at this stage.

In order to arrive at a correct model of the structure, the molecule is assumed to be planar and it was found that the observed intensity of reflection can be better explained on a planar model.

Several facts such as the length of the molecule and the dimensions of the unit-cell suggest that the molecules are lying with their lengths essentially parallel to the c -axis. The strong (110) reflection further confirms this idea. The nearly isotropic optical character further suggests that the plane of the molecule is inclined in all directions.

The relative intensities of the planes were found to be in reasonable agreement with those calculated on the above mentioned structural model.

The shape and size of the harman molecule is rather uncertain, but from a study of a number of organic compounds of similar order of complexity it seems very likely that the assumptions made above are near the true state of affairs. Further work on the synthesis of the structure is in progress.

The authors wishes to acknowledge their indebtedness to Prof. S. N. BOSE for his constructive criticism and helpful discussions during the progress of the work. Thanks are also due to Dr. (Mrs.) A. CHATTERJEE of the Department of Organic Chemistry, Calcutta University, for kindly preparing the sample. Thanks are also due to Dr. F. A. Hochstein of Chas. Pfizer & Co. INC., of Brooklyn for kindly supplying the sample.

Khaira Laboratory of Physics, University College of Science, Calcutta

Correction to paper by Y. TAKEUCHI and R. PEPINSKY

The Crystal Structure of Pyridinium Reineckate

By R. PEPINSKY

(Received May 30, 1958)

W. NOWACKI has kindly pointed out an error in indexing of our ($hk0$) X-ray data for the structure analysis of pyridinium reineckate¹. In the ($hk0$) indexing shown in our Table 2, all values of k should be *doubled*. In addition, (040) should read (060), and (050) should read (080).

In preparing data for X-RAC computation, if one index is always *even* we often use the halved value of the even index. This was done for the present ($hk0$) projection; but then the k values were not doubled, as they should have been, in the tabulation.

The indices are otherwise correct, and all coordinates and the space group ($A 2/a$) are correctly given.

We are grateful to Prof. NOWACKI for pointing out the discrepancy to us.

X-Ray and Crystal Structure Laboratory, Department of Physics
The Pennsylvania State University, University Park, Pa.

¹ Y. TAKEUCHI and R. PEPINSKY, *Z. Kristallogr.* **109** (1957) 29—41.

The International Union of Crystallography

X-ray Powder Data File

Upon the resignation of Dr. G. W. BRINDLEY, Dr. J. V. SMITH has been appointed acting Editor to the X-ray Powder Data File. New data and information concerning errors in the published data are always welcome and correspondence should be addressed to Dr. J. V. SMITH, Mineral Science Building, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, U. S. A.

Buchbesprechungen

KONRAD SAGEL, **Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse** (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band VIII). Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958. VIII und 204 Seiten, 3 Abbildungen im Text, 12 Tafeln und 57 Tabellen. Format 8°. Steif geheftet DM 28,—

Die Neuerscheinung ist eine, ursprünglich zum persönlichen Gebrauch bestimmte Tabellensammlung, die hauptsächlich auf den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“ und anderen Hand- und Lehrbüchern beruht und durch numerische Auswertung mehrerer für die Strukturanalyse wichtiger Formeln durch den Verf. ergänzt ist. Es soll die Hilfsmittel enthalten, die der „Röntgenpraktiker täglich bei seinen Arbeiten benötigt“. Die Definition des „Röntgenpraktikers“ fehlt leider. Sollte es sich dabei um solche Chemiker und Metallographen handeln, die Röntgenaufnahmen nur zu Vergleichszwecken und allenfalls zur Bestimmung von Gitterkonstanten erzeugen, so wären die meisten Tabellen überflüssig, ein Teil der brauchbaren in der Genauigkeit zu weit getrieben, wie z. B. die Tafel A 3 mit $\sin\theta$ - und $\sin^2\theta$ -Werten auf fünf Dezimalstellen. Die Strukturforscher werden hingegen wenig von dem brauchen können, was nicht schon in den Internationalen Tabellen steht.

Die Tabellen sind in vier Abschnitten zusammengefaßt: A. Tafeln zur Indizierung der Kristallinterferenzen; B. Tafeln zur Bestimmung der Linienintensitäten; C. Tafeln zur Analyse des diffusen Untergrundes; D. Einige physikalische und mathematische Tafeln. Den Abschnitten A, B, C sind Erläuterungen vorausgeschickt.

Schon an den Tabellen wäre manches zu beanstanden. So sind z. B. in A 6 für das allseitig-flächenzentrierte Gitter (Ag) die Reflexe (023) und (123) eingetragen, die nicht auftreten können; bei Cu_2O fehlt hingegen (011), bei ZnS (024) gänzlich. Zu Tafel A 5 wäre eine Übersicht über die Richtungen der Koordinatenachsen des rhomboedrischen und orthohexagonalen Systems in bezug auf die des hexagonalen notwendig. In Tafel B 28 der 14 Translationsgitter fehlen Gitterpunkte. Tafel D 9 bringt auf 35-zeiligen Seiten die Mantissen der dekadischen Logarithmen nur im Bereich der Zahlen von 1700 bis 8699.

Viel schlimmer sieht es bei den Erläuterungen aus. Sie sind durchweg unzureichend, nicht selten fehlerhaft und stellen wohl nur kurze Notizen des Verf. gelegentlich des Sammelns der Tabellen dar. Damit steht im Einklang, daß sehr ungleichmäßig zitiert wird. So fehlt z. B. bei den Erläuterungen zur Absorption in Pulverplättchen, die dank ihrer ausführlichen Darstellung auf 2 Seiten Text mit 2 Abbildungen (von insgesamt drei des ganzen Buches) neben 9 Seiten Tabellen durchaus den Eindruck eines eigenen Beitrags hervorrufen,

der Hinweis auf die Originalarbeiten ganz, während die kürzer behandelte Absorption in Stäbchen, Zylindern und Kugeln durch mehrere Zitate belegt ist.

Röntgengoniometer, reziprokes Gitter, EWALDSche Konstruktion, FOURIER- und PATTERSON-Analyse werden nicht erwähnt.

Verwendung nichtüblicher Symbole, zahlreiche Schreib- und Druckfehler beeinträchtigen überdies den Wert des Buches.

Menzer

HUGO STRUNZ, **Mineralogische Tabellen**. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1957. VII + 448 Seiten, 70 Abbildungen im Text und 2 Übersichtstabeln. Format 8°. Ganzleinen DM 34,—

Die dritte Auflage der Mineralogischen Tabellen, die wieder in einem Abstand von acht Jahren auf die zweite folgt, unterscheidet sich von ihrer Vorgängerin durch eine starke Erweiterung des Hauptteils, der Mineralsystematik, und durch Kürzungen der Einführung.

Die Systematik hat von 172 auf 272 Seiten, also genau um 100 Seiten zugenommen. Das haben nicht nur 400 neue Mineralien, die seit 1949 zu den in der zweiten Auflage aufgeführten zweitausend hinzukamen, bewirkt; sondern ein Teil der Umfangsvermehrung ergibt sich daraus, daß zu allen röntgenographischen Daten die Originalarbeiten, in denen diese Daten erstmals gebracht werden, zitiert sind. Was den Strukturdaten recht ist, sollte aber auch den Erstbeschreibungen recht sein; daher sei hier angeregt, in kommenden Auflagen auch zu jedem, im Hauptteil aufgenommenen Mineralnamen den Entdecker des Minerals und den Namenpaten zu zitieren.

Etwas bedenklich stimmt die Tatsache, daß sich im Lauf von nur acht Jahren die Anzahl der definierten Mineralien um 20% erhöhen konnte. Zweifellos verdanken viele von ihnen ihre Entdeckung den verfeinerten Methoden der Strukturanalyse. Aber bei einem beträchtlichen Teil handelt es sich doch nur um isomorphe Vertretungen oder gar um Mischkristalle. Hier könnten Namen eingespart und den 3806 „für immer überflüssigen“ Synonyma hinzugesellt werden.

Neu ist ein Formelregister, das 20 Seiten umfaßt und den Abschluß des Buches bildet.

Erfreulich, wenn auch noch nicht sehr ins Gewicht fallend, sind die Kürzungen des einleitenden, allgemeinen Teils. Davon sind vor allem Betrachtungen kristallchemischer Art und fast alle historischen Hinweise betroffen. Die Tabelle der 230 Raumgruppen ist jetzt auf die gegenüber 1935 etwas geänderte Symbolik der „International Tables“ von 1952 bezogen; nur für die tetragonalen Raumgruppen sind als „andere Orientierungen“ die gänzlich überflüssigen basis- und allseitig-flächenzentrierten Aufstellungen der „Internationalen Tabellen“ von 1935 beibehalten worden.

Einer Empfehlung bedarf das Buch nicht: es ist, als die jeweils vollständigste Übersicht über das Mineralreich, wie sie durch kein Handbuch und nicht durch die früheren Auflagen von 1941 und 1949 geboten werden kann, für jeden Mineralogen und Kristallographen einfach unentbehrlich. Ausführung und Druck sind wesentlich sorgfältiger als bei der zweiten Auflage. Das Papier läßt noch zu wünschen übrig.

G. Menzer

RODERICH KÖNIG, **Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen.** (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, herausgegeben von R. PUMMERER, Erlangen, Neue Folge Nr. 54.) Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956. XI + 132 Seiten, 7 Abbildungen im Text, 167 Röntgenaufnahmen und 28 Tabellen. Format 8°. Ganzleinen DM 27,—

Das kleine Buch ist eine Zusammenstellung aller als Anstrichstoffe verwendeten Mineralien und anorganischen Verbindungen (Farbkörper oder Pigmente) unter Angabe ihrer Kristallstrukturen und röntgenographischen Daten. Es kann, obwohl für Farbstoff-Chemiker bestimmt, sich wegen seiner speziellen Zielsetzung gelegentlich auch für Kristallographen nützlich erweisen. Die Pigmente sind im Hauptteil nach ihren Farben geordnet (weiß, gelb, rot, blau, grün, braun, schwarz). Den Abschluß bildet ein Anhang mit 167 DEBYE-SCHERRER-Diagrammen, meist nach STRAUMANIS und JEVINŠ in Kammern von 180 mm Umfang aufgenommen, jedoch in der Reproduktion auf etwa $\frac{2}{3}$ verkleinert. Im einleitenden Teil (25 Seiten) müßte das Wesentliche präziser ausgedrückt, das Nebensächliche fortgelassen und mancher kräftige Fehler, besonders in den „kristallographischen Vorbemerkungen“, ausgemerzt werden. Druck und Ausstattung sind vortrefflich.

Menzer

Autorenregister zu Band 110

- | | |
|---|---|
| <p>BASAK, M. G., s. MITRA, G. B.
 BAUER, E., 372—394, 395—431.
 BHATTACHERJEE, S. B., and RAY, L.,
 472—474.
 BONSMAS, G. F., s. NOWACKI, W.
 BRANDSTÄTTER-KUHNERT, M., 1—10.
 DACHS, H., 47—54.
 FRUEH, A. J. JR., 136—144.
 GRÄNICH, H., 432—471.
 HAUSSÜHL, S., 67—84.
 HELLNER, E., 169—174.
 HERING, O., 145—164.
 HOLSER, W. T., 249—265, 266—281.
 JAGODZINSKI, H., 55—66, 88.
 JAGODZINSKI, H., und SAALFELD, H.,
 197—218.
 JAGODZINSKI, H., s. SAALFELD, H.
 JEFFERY, J. W., 321—328.
 JELLINEK, G., 335—366, 367—371.
 KLEBER, W., und WEIS, J., 30—46.
 KUNZE, G., 282—320.
 MITRA, G. B., and BASAK, M. G.,
 165—166.
 MOLIÈRE, K., und WAGENFELD, H.,
 175—196.
 MUIR, I. D., s. SMITH, J. V.</p> | <p>NAOR, P., 112—126.
 NORTON, J. T., s. PARTHÉ, E.
 NOWACKI, W., und BONSMAS, G. F.,
 89—111.
 PARTHÉ, E., and NORTON, J. T.,
 167—168.
 PEPINSKY, R., 474.
 RAY, L., s. BHATTACHERJEE, S. B.
 ROY, R., s. SHAFER, M. W.
 SAALFELD, H., und JAGODZINSKI, H., 88.
 SAALFELD, H., s. JAGODZINSKI, H.
 SHAFER, M. W., and ROY, R., 241—248.
 SIVASANKARA RAO, G., s. SUNDARA
 RAO, R. V. G.
 SMITH, J. V., and MUIR, I. D., 11—20.
 SUNDARA RAO, R. V. G., SUNDARAMMA,
 K., and SIVASANKARA RAO, G.,
 231—240.
 SUNDARAMMA, K., s. SUNDARA RAO,
 R. V. G.
 WAGENFELD, H., s. MOLIÈRE, K.
 WEBER, K., 219—230.
 WEIS, J., s. KLEBER, W.
 WESTBROOK, J. H., 21—29.
 WHEATLEY, P. J., 329—334.
 WONDRAUSCHKE, H., 127—135.</p> |
|---|---|

Sachregister zu Band 110

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten)

- | | |
|---|--|
| <p>Acet-p-toluidid 1—10.
 β-AgJ 30—46.
 $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ 169—174.
 Ag_2S 136—144.
 Akanthit 136—144.
 AlB_{12} 167—168.
 Al_2O_3 197—218.
 <i>o</i>-Aminobenzoessäure 1—10.
 Anissäure 1—10.
 Anthrazen 1—10.
 Antigorit 282—320.
 Benzamid 1—10.
 Benzanthron 1—10.
 Benzoessäure 1—10.
 2,3-Benzofluoren 1—10.
 Benzoin 1—10.
 Benzol 329—334.
 <i>p</i>-Bromacetanilid 1—10.
 <i>d,l</i>-Brombernsteinsäure 1—10.
 <i>p</i>-Bromnitrobenzol 1—10.
 Bromural 1—10.
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ 474.
 C_6H_6 329—334.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ 472—474.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HBr}$ 89—111.
 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$ 165—166.
 Calcit 145—164.
 Carborund 55—66.
 CdJ_2 30—46.
 Chloranil 1—10.
 Coffein 1—10.
 Cu 335—366, 367—371.
 $\text{CuBa}_2(\text{COOH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 231—240.
 Cu_2O 335—366, 367—371.
 Diaphorit 169—174.
 Dibariumcupriformiat-Tetrahydrat
 231—240.</p> | <p><i>N,N'</i>-Dimethyloxamid 1—10.
 Dimethylpyron 1—10.
 <i>p</i>-Dinitrobenzol 1—10.
 Eis 30—46, 432—471.
 Erythralin-Hydrobromid 89—111.
 Feldspäte 11—20.
 Glimmer 1—10, 30—46.
 Graphit 30—46.
 H_2O 30—46, 432—471.
 Harman 472—474.
 Hexaäthylbenzol 1—10.
 Hexogen 1—10.
 Hydrochinon 1—10.
 Istizin 1—10.
 Jodargyrit 30—46.
 KBr, KF, KJ 67—84.
 KCl 67—84, 395—431.
 Korksäure 1—10.
 Kupfer 335—366, 367—371.
 Kupferoxydul 335—366, 367—371.
 LiBr, LiCl, LiJ 67—84.
 LiF 67—84, 395—431.
 MgAl_2O_4 88, 197—218.
 MgO 175—196.
 NaBr, NaF, NaJ 67—84.
 NaCl 67—84, 395—431.
 NaNO_3 1—10.
 Nb_2O_5 241—248.
 Ni_3Al 21—29.</p> |
|---|--|

Ni—Ti—Al 21—29.
Ni—W—Al 21—29.
Nikotinsäureamid 1—10.
p-Nitroanilin 1—10.
4-Nitrostilben 1—10.

PbJ₂ 30—46.
Pentachloranilin 1—10.
Phenacetin 1—10.
Phenanthren 1—10.
Phthalanil 1—10.
Pyren 1—10.
Pyridinreineckat 474.

RbBr, RbCl, RbF, RbJ 67—84.

Salicylsäure 1—10.
SiC II 55—66.
 β -SiC 55—66.
Spießglanz 169—174.
Spinelle 197—218.
Stilben 1—10.

Veronal 1—10.

α -Yohimbin 165—166.

